CANMET

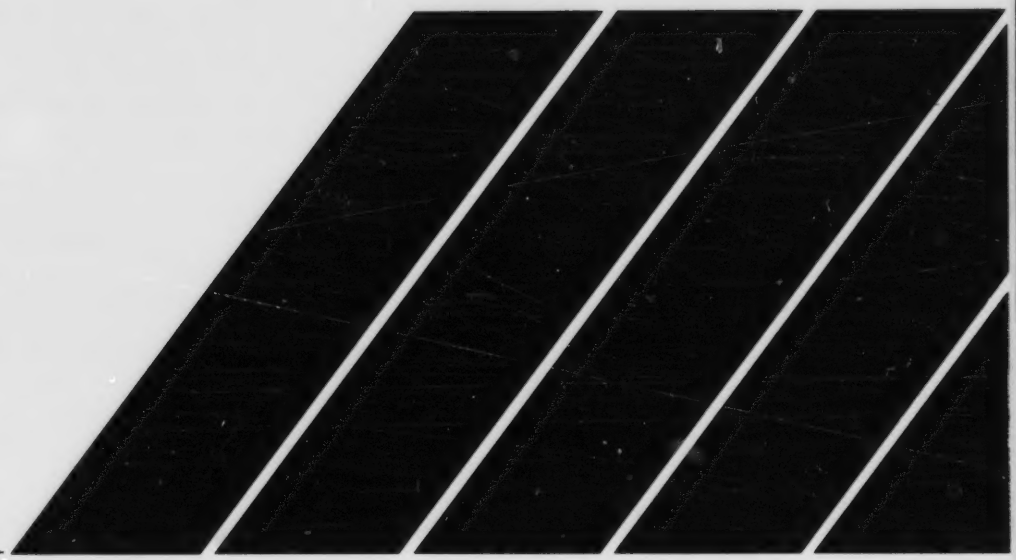
Canada Centre for Mineral and Energy Technology

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

Efficiency and Alternative Energy Technology Branch

Direction de la technologie de l'efficacité énergétique et des énergies de remplacement

ENTENTE DE SOUTIEN À LA R&D EN TECHNOLOGIE SOLAIRE À L'INRS-ÉNERGIE



Energy, Mines and Resources Canada

Énergie, Mines et Ressources Canada

Canada

THE ENERGY OF OUR RESOURCES · THE POWER OF OUR IDEAS

L'ENERGIE DE NOS RESSOURCES · NOTRE FORCE CREATRICE

91-04543/

ENTENTE DE SOUTIEN À LA R&D EN TECHNOLOGIE SOLAIRE À L'INRS-ÉNERGIE

PRÉPARÉ POUR LA :

Direction de la technologie de l'efficacité énergétique
et des énergies de remplacement
Énergie, Mines et Ressources Canada
Ottawa (Ontario)
Avril 1990

PRÉPARÉ PAR :

INRS-Énergie
C.P. 1020
Varennes (Québec)
J3X 1S2

AUTORITÉ SCIENTIFIQUE :

Jimmy Royer
Direction de la technologie de l'efficacité
énergétique et des énergies de remplacement
Énergie, Mines et Ressources Canada
580, rue Booth
Ottawa (Ontario)
K1A 0E4

80 pp

MICROMEDIA

CITATION

Bergevin, B., D. Cossement, S. Hosatte-Ducassy, B. Jean, M. Parent et F. Rheault, INRS-Énergie. Entente de soutien à la R&D en technologie solaire à l'INRS-Énergie. Direction de la technologie de l'efficacité énergétique et des énergies de remplacement, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa (Ontario) 1990 (74 pp.)

Pour obtenir des exemplaires du présent rapport s'adresser à la :

Direction de la technologie de l'efficacité énergétique
et des énergies de remplacement
Énergie, Mines et Ressources Canada
580, rue Booth
Ottawa (Ontario)
K1A 0E4

ou

Division des services bibliothèque et de
documentation
CANMET
Énergie, Mines et Ressources Canada
562, rue Booth
Ottawa (Ontario)
K1A 0G1

NOTE

Le présent rapport est diffusé à titre documentaire uniquement. Il ne traduit pas nécessairement l'opinion du gouvernement du Canada et ne constitue pas une recommendation d'aucun produit commercial ou d'aucune personne. Ni le Canada, ni ses ministres, agents, employés ou manadataires ne donnent de garantie à l'égard du présent rapport et n'assument aucune responsabilité liée au présent rapport.

Ce projet a été financé à une contribution du Bureau de recherche et développement énergétiques d'Énergie, Mines et Ressources Canada.

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1990
N° de catalogue M91-7/104-1990F
ISBN 0-662-96324-5

PRÉFACE

Le présent rapport décrit les activités de l'INRS-Énergie dans le domaine de l'énergie solaire au cours de l'année écoulée. Ces activités ont été effectuées pour le compte du ministère de l'Energie, Mines et Ressources du Canada dans le cadre d'une entente intervenue avec l'INRS-Énergie pour soutenir la R&D en technologie solaire.

La diffusion de ce rapport relève strictement de la responsabilité du ministère de l'Energie, Mines et Ressources du Canada.

Ce rapport est diffusé à titre documentaire uniquement. Il ne traduit pas nécessairement l'opinion du gouvernement du Canada et ne constitue pas une recommandation d'aucun produit commercial ou d'aucune personne ou groupe que ce soit. Ni le Canada, ni ses ministres, agents, employés ou mandataires ne donnent de garantie à l'égard du présent rapport de recherche et n'assument aucune responsabilité qui pourrait y être liée.

PREFACE

This report describes the activities of the INRS-Énergie group in the solar energy field over the past year. These activities were taken on behalf of Energy, Mines and Resources Canada in the context of an agreement with INRS-Énergie to sustain R&D in the solar energy technology field.

Distribution of this report is the sole responsibility of Energy, Mines and Resources Canada.

This report is distributed for informational purposes and does not necessarily reflect the views of the Government of Canada nor constitute any endorsement of any commercial product or person. Neither Canada nor its ministries, officers, employees or agents makes any warranty in respect of this report or assumes any liability arising out of this report.

TABLE DES MATIÈRES

PREFACE . . . . . i.

TABLE DES MATIÈRES . . . . . ii.

CHAPITRE I: INTRODUCTION . . . . . 1.

CHAPITRE II: RECHERCHE EN ÉNERGIE SOLAIRE ACTIVE . . . . . 6.
1. Introduction . . . . . 6.
1.1 Le maintien d'une infrastructure de R&D . . . . 6.
1.2 Monitoring de systèmes de chauffage de l'eau domestique (SDHW) . . . . . 7.
2. Résultats . . . . . 8.
2.1 Système Solcan (DB-675-300) . . . . . 9.
2.2 Système Thermodynamics (TDS-225) . . . . . 10.
2.3 Système Norsun (SSI-64-P601(G)) . . . . . 10.
2.4 Système Petro-Sun (MFS-64). . . . . 13.
2.5 Système Petro-Sun (MFS-64-SA) . . . . . 14.
2.6 Système à capteur tubulaire évacué (CTE) . . . . 14.
2.7 Monitoring de 10 chauffe-eau solaires . . . . . 18.
2.8 Monitoring de systèmes IN SITU . . . . . 18.
3. Références. . . . . 19.

CHAPITRE III: RECHERCHE EN ÉNERGIE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE. . . . . 20.
1. Introduction . . . . . 20.
2. Description du TRCD . . . . . 20.
3. Résultats . . . . . 22.
3.1 Homoépitaxie GaAs/GaAs . . . . . 22.
3.1.1 Influence des propriétés électriques et chimiques des sources sur les propriétés électriques des couches épitaxiques . . . . . 22.

3.1.2 Influence des paramètres de fabrication sur les propriétés électriques des couches épitaxiques . . . . . 23.
3.1.3 Dépôt de dépôt . . . . . 28.
3.1.4 Influence de la vitesse de montée en température du système sur les propriétés électriques (profil N_D) au travers de la couche épitaxique et au niveau de l'interface métallurgique entre le dépôt et le substrat . . . . . 29.
3.2 Hétéroépitaxie GaAs/Ge . . . . . 31.
3.2.1 Choix des paramètres de fabrication . . . 31.
3.2.2 Caractérisation des couches épitaxiques . 33.
3.3 La jonction P/N . . . . . 36.
3.3.1 La jonction p/n obtenue par diffusion du Zn dans la couche épitaxique de GaAs . . . . 36.
3.3.2 La jonction épitaxiée . . . . . 37.
3.4 Conclusion. . . . . 37.

CHAPITRE IV: RECHERCHE SUR LA THERMOCHIMIE . . . . . 41.
1. Introduction . . . . . 41.
2. Méthode fondamentale de caractérisation des réactions solide-gaz . . . . . 43.
2.1 Principe . . . . . 44.
2.2 Résultats expérimentaux . . . . . 47.
2.3 Validité de la méthode . . . . . 47.
3. Modèle de simulation . . . . . 52.
4. Banc d'essai de réacteurs solide-gaz . . . . . 57.
4.1 $CaCl_2$-NH_3. . . . . 57.
4.2 Amélioration des performances par l'adjonction de liants . . . . . 59.
4.3 Recherche de nouveaux couples solide-gaz . . . . 61.
4.4 $CaCl_2$-CH_3OH . . . . . 62.

5. Conclusion. . . . . 68.
6. Bibliographie . . . . . 71.

CHAPITRE V: CONCLUSION. . . . . 73.

CHAPITRE I
INTRODUCTION

Le présent rapport est soumis au ministère de l'Energie, des Mines et des Ressources du Canada en conformité avec les exigences de l'Entente de Soutien intervenue avec les laboratoires des Energies Nouvelles de l'INRS-Energie. Le rapport fait état des travaux de recherche et de développement effectués dans le courant de l'année qui vient de s'écouler.

Trois chapitres décrivent les activités qui ont fait l'objet de l'entente: la recherche en énergie solaire active, la recherche sur les cellules photovoltaïques à base d'arséniure de gallium, et la recherche sur la thermochimie. D'autres sujets de recherche bien ciblés sont également brièvement rapportés; il s'agit d'abord du monitoring du système d'alimentation photovoltaïque de relais téléphoniques micro-onde de la Donohue à St-Félicien; puis du projet de recherche sur le développement d'un convertisseur CC-AC effectué dans les laboratoires de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Le monitoring de deux unités d'alimentation photovoltaïques de relais téléphoniques à la compagnie Donohue à St-Félicien, a fait l'objet d'une activité spéciale dont les résultats détaillés sont présentés dans un rapport séparé. Cette activité a permis de faire une évaluation continue du comportement général et du mérite de l'installation. Il ressort de ce travail que le système est d'opération fiable. Il a cependant été conçu et monté avec une marge de sécurité beaucoup trop élevée. La batterie d'accumulateurs aurait pu être réduite de 50%, de même que le banc de capteurs photovoltaïques de 25%, sans que soit affectée la fiabilité de l'alimentation électrique des relais téléphoniques même entre la mi-novembre à la mi-janvier qui fut la période la plus creuse de l'année en terme d'ensoleillement. Les conditions météorologiques sévères dans lesquelles doivent opérer ces systèmes n'ont pas semblé avoir d'effet négatif sur leur comportement.

On a pu observer également une grande variabilité dans les conditions d'ensoleillement d'un site à l'autre bien qu'ils ne soient éloignés que d'environ 100 km. L'un de l'autre, de sorte qu'un certain facteur d'insécurité doit être pris en compte dans le design d'un système en milieu nordique les détails de ce projet sont donnés dans un rapport joint au présent et intitulé **"Monitoring du système d'alimentation photovoltaïque de relais téléphoniques micro-onde de la Donohue à St-Félicien"**.

L'INRS-Energie a, dans le cadre de la présente entente, fait la gestion administrative d'un projet de recherche effectué à l'Université du Québec à Trois-Rivières. Il s'agit des travaux de développement d'une unité de conversion CC-AC de grande puissance exécutés dans les laboratoires de l'UQTR. Cette recherche a fait l'objet d'un rapport séparé intitulé **"Développement d'un convertisseur CC-AC de puissance 5 kW"**.

Dans le cadre de ses activités de recherche en énergie solaire active, le centre avait eu pour mandat de maintenir une infrastructure de R&D capable de répondre adéquatement aux problèmes d'ordre scientifique et technologique associés au développement d'équipements solaires par le secteur industriel canadien. Il a également reçu le mandat de poursuivre des activités de surveillance technologique continue de systèmes solaires fournis par des manufacturiers canadiens et installés dans ses laboratoires ainsi que de suivre l'évolution du comportement thermique de systèmes in situ. Le chapitre II du rapport décrit essentiellement ces activités. L'infrastructure de recherche en énergie solaire thermique a effectivement été maintenue. Lors de la première année de la présente entente, cette infrastructure a été largement utilisée pour répondre à des besoins spécifiques de plusieurs intervenants industriels. La conjoncture énergétique actuelle a eu pour effet de réduire l'activité solaire industrielle, et d'éliminer le principal fabricant d'équipements solaires du marché. Par voie de conséquence, les activités d'aide scientifique et technologique à l'industrie solaire fut limitée essentiellement à une seule industrie de la région de Montréal.

Le monitoring systématique de systèmes solaires de chauffage de l'eau domestique s'est poursuivi avec un nombre réduit de systèmes. Bien que la plupart d'entre eux aient été retirés du marché, le monitoring a pu servir au développement de systèmes de nouvelles générations en identifiant certains problèmes spécifiques à chacun d'entre eux. Les résultats détaillés de ces travaux sont rapportés au chapitre II.

En cours d'année, le centre a également complété le monitoring de bas niveau de 10 chauffe-eau solaires installés chez des particuliers de la région de Montréal. Les résultats de ces travaux ont fait l'objet d'un rapport séparé. Il se dégage de cette étude que, selon la consommation d'eau chaude, l'énergie solaire a pu fournir de 3.1 à 8.8 GJ par année. Ce qui a permis à leur utilisateur de faire des économies de 40.00$ à 110.00$ par année selon leur consommation.

Toujours en énergie solaire active, le centre a conseillé au ministère d'abandonner les activités de monitoring exercé à la compagnie Dominion Textile à Valleyfield. Cette décision découlait des problèmes techniques répétitifs rencontrés sur le site ainsi que de la faillite du principal intéressé. Par contre le monitoring in situ d'une installation de préchauffage de l'air par énergie solaire à la compagnie Ford à Oakville en Ontario a démontré la rentabilité de cette application qui fut par la suite transposée à la compagnie McDonnel à Toronto. Les résultats du monitoring solaire à la compagnie Ford sont rapportés dans un rapport final intitulé "**Monitoring d'une installation de chauffage de l'air à l'énergie solaire, Oakville, Ontario**".

La recherche sur les cellules photovoltaïques avait pour objectif d'arriver à maîtriser la fabrication de cellules à base d'arséniure de gallium déposé sur un substrat de germanium en utilisant la méthode de transport réactif à courte distance (TRCD) comme mode de déposition. Les travaux accomplis sont rapportés au chapitre III. L'influence des paramètres de la déposition sur les propriétés des couches épitaxiques d'AsGa sur AsGa et sur

Ge a été étudiée. Ces paramètres sont nombreux et délicats: température de la source et du substrat, évolution de la rampe de montée en température, pression partielle de vapeur d'eau, distance entre source et substrat. L'étude systématique de ces divers paramètres pour des sources de nature différente a été entreprise selon une grille préétablie. Les échantillons produits sont par la suite analysés par différentes techniques allant de la microscopie électronique à transmission à la mesure des paramètres électriques d'une cellule à proprement parler. Nous avons effectivement réalisé une cellule solaire d'AsGa sur Ge. Ses propriétés photoélectriques sont encore limitées. La source de ces limitations sont cependant connus et liées à la technologie de métallisation des dépôts. C'est là une technique qui est en voie d'amélioration. De plus, il a été possible d'obtenir des dépôts de grande dimension, (> 2 cm de diamètre) ayant une très bonne qualité cristallographique. L'intérêt pour l'utilisation de support d'AsGa sur Ge va croissant avec la possibilité qu'offrent les montages tandem de microdépôt d'AsGa d'atteindre des rendements de conversion photovoltaïque plus grands que 30%. La pénétration de cellules solaires à base de ce matériau est nettement liée à une réduction sensible des coûts de production de cellules. C'est ce que le centre essaie de réaliser en voulant maitriser la technique du TRCD. La compagnie les Entreprises Pierre Fournelle de Montréal s'intéresse de près au développement de cette technologie par le centre. Elle a investi dans l'embauche d'un spécialiste qui travaille en étroite collaboration avec les chercheurs du centre. Les résultats des travaux exécutés au cours des deux dernières années ont fait l'objet de publications et de communications dans des congrès scientifiques nationaux et internationaux.

Finalement, le chapitre IV rapporte les travaux de recherche effectués en thermochimie. Cette recherche a été déclenchée afin de pouvoir maitriser certaines réactions chimiques renversables à faire de la gestion et de la récupération de l'énergie thermique. Ces travaux qui se situent en amont de la réalisation d'une unité de stockage thermochimique doublée d'une capacité pompe à chaleur de 5 kW a servi à mettre en évidence la prépondé-

rance des divers mécanismes physico-chimiques et thermiques qui interviennent dans le milieu réactionnel: transfert de chaleur, transfert de masse, cinétique chimique. C'est essentiellement sur ce dernier point que les travaux de recherche se sont concentrés dans le cadre du présent projet. Le travail a résulté en la mise au point d'un modèle de simulation des interactions applicables à divers couples gaz-solide pouvant être utilisés sur des plages thermodynamiques variées d'application pratique telle la récupération de l'énergie, son stockage ou la production de froid.

Diverses réactions ont été soumises à des cycles répétés pendant plusieurs mois dans des réacteurs spécialement construits à cette fin. C'est ainsi que les réactions du $CaCl_2$-NH_3 ont été étudiées en utilisant différents liants pouvant servir à l'amélioration du transfert thermique et de masse. 3000 cycles ont été faits. Aucun effet notable de corrosion a pu être observé sur l'aluminium ou l'acier inoxydable. Ces réacteurs ont également servi à étudier d'autres couples chimiques tels $SrBr_2$-méthanol, et le chlorure de calcium avec le méthanol. Ce dernier couple semble ouvrir sur des plages d'applications des plus intéressantes. Cependant il pose des problèmes technologiques de taille qu'il faudra surmonter.

Le travail effectué jusqu'ici démontre que le couple chlorure de calcium-ammoniac est un couple fiable. L'utilisation de l'ammoniac cependant pose un défi technologique important mais qui fut déjà bien maitrisé dans le passé dans des installations frigorifiques industrielles. Les travaux exécutés dans le cadre de ce volet de recherche ont fait l'objet de communications scientifiques à des congrès internationaux et nationaux. Ils ont également été la base d'une thèse de doctorat de l'Université de Valencienne, France.

L'effort dans ce secteur va maintenant être consacré au développement et à la maitrise technologique d'une pompe à chaleur chimique à l'aide d'une unité d'une puissance de 5 kW et de 10 kWh de capacité moyenne.

CHAPITRE II
RECHERCHE EN ENERGIE SOLAIRE ACTIVE

1. INTRODUCTION

Les buts recherchés dans le cadre du volet de recherche en énergie solaire active à l'INRS-Energie furent de deux ordres: d'abord voir au maintien d'une infrastructure de R&D capable de répondre adéquatement aux besoins scientifiques et technologiques de l'industrie solaire canadienne, et, deuxièmement, poursuivre des activités de surveillance technologique continue de systèmes solaires tant en laboratoire qu'in situ.

1.1 Le maintien d'une infrastructure de R&D

Pendant toute la durée du projet, l'INRS-Énergie a vu à maintenir opérationnelle une station d'essai de capteurs et de systèmes solaires. Cette station comprend une infrastructure physique de conditionnement et d'opération de systèmes selon les recommandations et les besoins des manufacturiers d'équipements solaires désireux de faire vérifier et évaluer leurs concepts de captation, d'échange thermique, de contrôle, d'utilisations particulières et de stockage d'énergie. Elle comprend donc des outils d'analyse, de surveillance et d'évaluation de performance thermique et radiative.

Ce laboratoire d'essai comprend les éléments suivants:

1- Un banc de mesure des caractéristiques thermiques de toutes les composantes usuelles de systèmes solaires. Tous les tests réalisés l'ont été conformément aux normes édictées par l'ACNOR ou ASHRAE.
2- Un banc d'essai pouvant accomoder huit systèmes solaires simultanément selon un protocole de haute précision.
3- L'appareillage de mesures thermiques et optiques des éléments de systèmes.

4- Une unité d'acquisition, de gestion des données et de contrôle des systèmes selon un protocole déterminé.
5- Une unité portative d'acquisition et de contrôle utilisée pour effectuer des tests in situ sur des systèmes solaires installés en milieu commercial et industriel.
6- L'opération de divers modèles de simulation de systèmes tels WATSUN, TRNSYS, SYPHON, ainsi que deux modèles développés par les chercheurs du centre CAPTEUR, THERMO ET FRICTION.

1.2 Monitoring de systèmes de chauffage de l'eau domestique (SDHW)

Le centre INRS-Energie a également mis en place une infrastructure de mesure automatique de systèmes complets de chauffage d'eau chaude domestique pour vérifier le rendement comparatif de différents concepts industriels de chauffage de l'eau domestique par énergie solaire. Le détail de la méthodologie suivie pour effectuer ces essais est décrit dans le rapport annuel soumis en mai 1989 (réf. 1). On retrouvera dans ce rapport:

- Les conditions générales d'opération et d'essais de systèmes.
- Le choix des systèmes solaires.
- La description détaillée du laboratoire.
- Les points de mesure des divers systèmes.
- Les caractéristiques spécifiques détaillées des appareils et des sondes de mesure utilisés.
- La description du système informatique de contrôle, d'acquisition et de storage des données.

Les procédures prises pour faire les essais de systèmes solaires sont également décrites en détail. Elles comprennent:

- La procédure de tests et de traitement des données faisant état du type de données recueillies pour chacun des systèmes à l'essai.

- Le détail de la procédure de calcul utilisée pour évaluer les performances thermiques horaires moyennes des systèmes selon la norme F379.1 de l'Association Canadienne de Normalisation.

2. RESULTATS

Six systèmes solaires ont été sous observation durant la première année du projet. Les systèmes qui ont alors été évalués sont les suivants:

- Norsun(SSI-64-P601(G)) "Drain Back" au glycol
- Petro-Sun (MFS-64) "Drain Back" au glycol, ("Tank-in-Tank)
- SolCan (DB-675-3000) "Drain Back"
- Thermodynamics (TDS-225) "Close Loop"
- Thermodynamics (TDA-225) "Close Loop"
- Petro-Sun (MFS-64-SA) "Close Loop"

Les résultats individuels et comparatifs de ces systèmes ont été rapportés en détail dans le rapport de mai 1989 (réf. 1).

A partir du début de février 1989, le monitoring de systèmes s'est poursuivi avec pour objectif de faire du monitoring de développement, c'est à dire, de se servir des systèmes en place pour évaluer l'influence de certaines composantes, ou des concepts de contrôle utilisés. Certains systèmes ont été retirés en cours de route dans l'éventualité d'en recevoir de nouveaux de l'industrie. Les systèmes suivants ont été étudiés:

- Système Solcan (DB-675-300)
- Système Thermodynamics (TDS-225)
- Système Norsun (SSI-64-P601(G))
- Système Petro-Sun (MFS-64)
- Système à capteur tubulaire évacué (CTE-INRS)

Les résultats accumulés au cours de l'année sont exprimés en terme d'énergie incidente sur le plan du capteur Q_i, d'énergie collectée par

la circulation du caloporteur vers le réservoir de préchauffage Q_C, et l'énergie soutirée Q_S par le réservoir d'eau chaude domestique à raison de 225 litres par jour selon un protocole de soutirage déterminé. Les rendements sont définis par rapport à l'énergie incidente totale sur les capteurs. La fraction solaire est définie comme la part de l'énergie fournie par le système Q_S moins l'énergie parasite issue des pompes s'il y a lieu, par rapport à l'énergie totale pour chauffer le volume d'eau chaude Q_W. Cette valeur est sensiblement constante et égale pour tous les systèmes, soit de 42.5 MJ/jour.

2.1 Système Solcan (DB-675-300)

Le chauffe eau solaire de la compagnie Solcan fait appel à trois capteurs couvrant une surface de 2.20 m² chacun. L'eau est ici utilisée comme fluide caloporteur qui se vidange par gravité. L'échange de chaleur est assuré par une circulation de l'eau du réservoir d'eau chaude domestique dans un serpentin placé à l'intérieur du réservoir de préchauffage où s'accumule l'eau chaude venant des capteurs.

TABLEAU 1

SYSTEME: SOLCAN (DB-675-300), (A = 6.6M2)

	Energie Incidente MJ	Energie Collectée MJ	Energie Soutirée MJ	Rendement Système %	Rendement Captation %	Fraction Solaire %
Février	2507.1	800.9	295.2	12	32	24
Mars	3430.0	841.5	591.5	17	25	42
Moyenne	2968.6	821.2	443.4	14.5	28.2	33.0

Comme on peut le constater dans le tableau 1, le rendement général de ce système est faible (< 20%). Une analyse poussée a relié cette faible performance à deux causes: l'une, à une mauvaise conception de l'échangeur de chaleur qui fait en sorte qu'une partie seulement de l'énergie solaire cumulée dans le réservoir peut effectivement être transférée à l'eau domestique car une grande partie du serpentin est immergée dans le secteur froid du réservoir; l'autre, à la position de la sonde de température de contrôle du capteur. Les modifications apportées à la position de la sonde ont fait augmenter le rendement du système à plus de 20%. Par contre le rendement de captation a chuté par le fait que de l'eau plus chaude était amenée à circuler dans le capteur. Il fut par contre impossible de modifier le serpentin. Ce système a par la suite été démonté.

2.2 Système Thermodynamics (TDS-225)

Ce système solaire a été installé au début de l'année 89 en remplacement du système TDA-225. Il comprend trois capteurs de 2.28 m² chacun. Le fluide caloporteur est une solution de propylène-glycol/eau. Le transfert de chaleur de l'eau de préchauffage au chauffe-eau domestique se fait par l'intermédiaire d'un échangeur monté sur le côté du réservoir de préchauffage. La circulation naturelle de l'eau dans cet échangeur se fait par effet thermosiphon.

De façon générale, les résultats indiquent que l'échange de chaleur par effet thermosiphon est un concept qui, tout en simplifiant la construction du système, n'en modifie pas la performance. Telle que le montre le tableau 2, le système Thermodynamics a enrégistré de façon consistante des rendements très élevés.

2.3 Système Norsun (SSI-64-P601(G))

Le système NORSUN comprend deux capteurs solaires de 2.89m² chacun. Une solution de propylène-glycol/eau sert de fluide caloporteur. Comme le

TABLEAU 2

SYSTEME: THERMODYNAMICS (TDS-225), (A = 6.8 M2)

	Energie Incidente MJ	Energie Collectée MJ	Energie Soutirée MJ	Rendement Système %	Rendement Captation %	Fraction Solaire %
Février	2580.6	516.0	493.2	19	20	42
Mars	3575.3	891.3	784.0	22	25	57
Avril	3328.3	946.9	790.3	24	28	61
Mai	3072.0	995.0	871.0	28	32	64
Juin	3552.0	1287.0	1013.0	29	36	76
Juillet	4290.0	1587.0	1219.0	28	37	90
Août	4131.0	1492.0	1144.0	28	36	85
Septembre	3024.0	1124.0	898.0	30	37	67
Octobre	2541.0	869.0	771.0	30	34	54
Novembre	1127.0	231.0	304.0	27	20	29
Décembre	2253.0	429.0	438.0	19	19	35
Janvier	1406.0	273.0	345.0	25	19	26
Février	1367.0	268.0	331.0	24	20	35
Mars	3062.0	735.0	722.0	24	24	56
Moyenne	2807.8	942.6	793.2	25.8	29.6	60.0

précédent, l'échange thermique avec le réservoir de préchauffage se fait par l'intermédiaire d'un échangeur à convection naturelle monté sur le côté du réservoir de préchauffage relié en série au réservoir d'eau chaude domestique. Ce système a été démonté en début de septembre. Il a servi jusque là de référence à tous les systèmes qui ont été testés. Des modifications expérimentales ont été apportées en fin d'essai. La sonde de température de contrôle a été déplacée à l'entrée des capteurs plutôt qu'à la sortie. Ceci explique la baisse de rendement observable dans les derniers mois associée à une augmentation sensible de la température des capteurs qui certains jours a dépassée 110 °C. Les résultats sont versés au tableau 3.

TABLEAU 3

SYSTEME: NORSUN (SSI-64-P601), (A = 5.78M2)

	Energie Incidente MJ	Energie Collectée MJ	Energie Soutirée MJ	Rendement Système %	Rendement Captation %	Fraction Solaire %
Février	2184.0	455.1	506.1	23	21	44
Mars	2998.0	715.4	776.2	26	24	58
Avril	2798.7	711.3	738.3	26	25	55
Mai	2584.0	791.0	608.0	24	31	45
Juin	2987.0	879.0	715.0	24	29	54
Juillet	3608.0	995.0	925.0	26	28	69
Août	3474.0	812.0	826.0	24	23	66
Moyenne	2947.7	765.5	727.8	24.6	25.9	55.9

2.4 Système Petro-Sun (MFS-64)

Ce système est chauffé par deux capteurs de type Sunstrip de 2.52m² chacun. Le caloporteur est une solution de propylène-glycol/eau. L'échange thermique se fait par l'intermédiaire d'un réservoir à double paroi, le caloporteur circulant dans le manchon extérieur. La boucle de transfert entre les capteurs et le réseroir est assurée par des tubes flexibles "life-line". Cette installation n'a souffert d'aucun problème durant les trois années d'opération à la station d'essai. Il offre une facilité d'installation qu'aucun autre système n'a pu égaler. Le rendement s'est généralement maintenu élevé ainsi que la fraction solaire. Comme ce système a été en fonctionnement monotone pendant près de trois ans, il fut démonté durant l'été 89. Son comportement thermique est présenté au tableau 4.

TABLEAU 4

SYSTEME: PETRO-SUN "TANK IN TANK" (MFS-64), (A = 5.04M2)

	Energie Incidente MJ	Energie Collectée MJ	Energie Soutirée MJ	Rendement Système %	Rendement Captation %	Fraction Solaire %
Février	1914.4	523.6	564.0	29	27	44
Mars	2619.1	790.9	824.8	31	30	57
Avril	2445.0	828.4	814.8	33	34	59
Mai	2257.0	847.0	864.0	38	38	60
Juin	2609.0	1059.0	1012.0	39	41	68
Juillet	3152.0	1264.0	1172.0	37	40	77
Moyenne	2499.4	885.5	875.3	34.8	34.9	60.8

2.5 Système Petro-Sun (MFS-64-SA)

Ce système PETRO-SUN possède une surface de captation de 5.20m² avec du propylène-glycol/eau comme fluide caloporteur transporté par tubes flexibles de type "life line". L'échange thermique se fait grâce à une contre-circulation à l'intérieur d'un serpentin monté en bandoulière (side-arm) le long du réservoir de préchauffage. La circulation du côté eau est naturelle par effet thermosiphon.

Le rendement global du système est faible (tableau 6). Ceci est occasionné par les mauvaises performances de l'échangeur de chaleur de type "side-arm" dont la circulation naturelle est facilement affectée par la façon dont la boucle de sortie est raccordée au réservoir de préchauffage dans ce cas-ci. Le rendement de l'échangeur se situant en moyenne à 62.2% pour un débit du fluide caloporteur de 1 litre/min. tel que le montre le tableau 5.

Ce système solaire a été sujet à plusieurs défaillances tout au long de la période d'essai dues à des problèmes d'oxydation du glycol chaud en contact avec le cuivre de l'échangeur. Ceci a rendu inopérant plusieurs débit-mètres installés à tour de rôle dans le circuit. C'est pourquoi il a été impossible de mesurer l'énergie thermique collectée pendant de longues périodes.

2.6 Système à capteur tubulaire évacué (CTE)

Ce système solaire a été fabriqué entièrement par le laboratoire solaire de l'INRS-Energie en vue de faire des essais à des températures de captation élevées en utilisant des tubes de captation évacués. Le système fut d'abord fabriqué de 12 tubes. Un deuxième capteur de 12 tubes fut ajouté à partir du mois de mai. Il s'agit d'un système à vidange par gravité. Un réservoir de 15 litres est prévu à cet effet. L'échange thermique est assuré par un échangeur de type "Side-Arm". Malgré une surface de captation

faible, (2 X 2.07 m²) le rendement est relativement élevé (29%) alors que la fraction solaire est de 39% (voir tableau 7). Les gains thermiques en provenance de la pièce sont dans ce cas relativement élevé, ce qui tend à fausser la valeur du rendement de captation. L'échangeur "Side-Arm" utilisé est semblable à celui qu'utilise le système Petro-Sun (MFS-64-SA) dont le rendement fut passablement faible. Dans ce cas-ci, la boucle de raccordement de l'échangeur avec le réservoir de préchauffage a été allongée de sorte à favoriser l'effet thermosiphon et éviter toute possibilité qu'un goulot d'étranglement se produise à la sortie de l'échangeur. Le rendement d'échangeur est passé de 69% à 98% (voir tableau 5).

TABLEAU 5

RENDEMENT COMPARATIF D'ECHANGEURS

Echangeur Original		Echangeur Modifié	
Débit L/MIN	Rendement n%	Débit L/MIN	Rendement n%
.92	60	3.3	100
.97	59	3.2	98
1.00	69	3.3	98

TABLEAU 6

SYSTEME: PETRO-SUN "SIDE-ARM" (A = 5.20M2)

	Energie Incidente MJ	Energie Collectée MJ	Energie Soutirée MJ	Rendement Système %	Rendement Captation %	Fraction Solaire %
Février	1128.9	160.8	198.4	18	14	33
Mars	2763.4	417.0	503.0	18	15	34
Avril	1874.1	317.8	384.7	21	17	33
Mai	2012.0	233.0	487.0	24	12	35
Juin	2205.0	417.0	623.0	28	19	45
Juillet	1551.0	286.0	436.0	28	18	52
Août	3132.0	*	877.0	28	*	57
Septembre	2293.0	*	650.0	28	*	42
Octobre	1927.0	*	519.0	27	*	32
Novembre	979.0	*	228.0	23	*	17
Décembre	1739.0	*	299.0	17	*	20
Janvier	1066.0	*	233.0	22	*	16
Février	985.0	*	196.0	20	*	20
Mars	2322.0	*	453.0	20	*	30
Moyenne	1855.5	305.3	473.2	23.7	15.9	36.4

* LE DEBITMETRE A FAIT DEFAUT DURANT CETTE PERIODE

TABLEAU 7

SYSTEME: CAPTEUR A TUBES EVACUES (A = 4.13 M2)

	Energie Incidente MJ	Energie Collectée MJ	Energie Soutirée MJ	Rendement Système %	Rendement Captation %	Fraction Solaire %
Avril	380.0	109.7	185.4	49	29	39
Mai	974.0	322.0	545.0	56	33	34
Juin	2095.0	581.0	814.0	39	28	55
Juillet	2531.0	702.0	990.0	39	28	68
Août	1661.0	500.0	641.0	39	30	62
Septembre	1783.0	469.0	646.0	36	26	43
Octobre	1499.0	448.0	678.0	45	30	43
Novembre	762.0	164.0	345.0	45	22	27
Décembre	1352.0	283.0	459.0	34	21	31
Janvier	829.0	137.0	313.0	38	17	22
Février	806.0	171.0	329.0	41	21	32
Mars	1784.0	333.0	530.0	30	19	36
Moyenne	1371.3	351.6	539.6	40.9	27.3	44.7

La seule ombre à cette activité de monitoring est que la majorité des systèmes étudiés (sinon tous) sont maintenant retirés du marché. Ils ont cependant servi tout au cours des essais à aider l'industrie à modifier leur désign et à les améliorer. A la fin de la première année, la pertinence des travaux de monitoring systématiques de systèmes de chauffage solaire de l'eau domestique a été remise en question. Cette remise en question découle de la conjoncture énergétique nouvelle où plusieurs manufacturiers canadiens d'équipements solaires se sont retirés du marché.

2.7 Monitoring de 10 chauffe-eau solaires

Dans le cours de la première année de l'entente, l'INRS- Energie a procédé au monitoring de bas niveau de dix chauffe-eau solaires installés chez des utilisateurs de la région de Montréal. Ce projet s'est étalé sur une année entière. Sans être spectaculaire, il a pu mettre en évidence la grande diversité dans l'utilisation de l'eau chaude par les consommateurs et, par voie de conséquence, la variabilité dans le rendement économique que l'on est en droit d'attendre de l'investissement engagé. Les résultats qui ont été publiés dans un rapport spécial (réf. 2) soumis en juin 89, montrent que pour les dix systèmes étudiés, l'énergie solaire fournie varie de 3.1 à 8.8 GJ par année. Ceci correspond à des économies annuelles réalisées de l'ordre de 40.00$ à 110.00$ au coût actuel de l'électricité au Québec. Il apparaît donc très clairement que les chauffe-eau solaires ne sont rentables que s'ils répondent à une forte consommation d'eau chaude.

2.8 Monitoring de systèmes IN SITU

Dans le courant de ces deux dernières années, le centre a fait le monitoring in situ de systèmes solaires de production d'eau chaude à l'échelle industrielle et commerciale.

Le système solaire installé à la Compagnie Dominion Textile, à Valleyfield au Québec: les opérations de cette installation ont été interrompues suite à plusieurs bris répétés dans le réseau de canalisation et suite à la faillite du principal intéressé.

Le monitoring d'une installation de préchauffage de l'air par énergie solaire à la Compagnie Ford, à Oakville en Ontario a eu plus de succès. Dans ce cas particulier, la quantité d'énergie solaire utilisée pour le préchauffage s'est élevée à 1,6 GJ/m² durant l'année. Si l'on reporte cette énergie aux 1876 m² de surface de mur capteur de l'usine, la compagnie Ford a pu réaliser une économie d'énergie de l'ordre de 3000GJ. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence une technologie solaire de préchauffage de l'air pur en milieu industriel qui peut être rentable et facile d'application dans certaines situations où l'architecture se prête à l'exposition de grandes surfaces à la radiation solaire. Les résultats de cet exercice a fait l'objet d'un rapport spécial soumis en février 89 (réf. 3).

3. REFERENCES

1- Bergevin B., et al., "Entente de soutien à la R&D en technique solaire", INRS, Rapport annuel # NRG-492/4, mai 1989.

2- Bergevin B., Jean B., "Rapport final monitoring 10 chauffe-eau solaires micro-flow", INRS, rapport # NRG-493/5, juin 1989.

3- Bergevin B., "Rapport final: Monitoring d'une installation de chauffage de l'air à l'énergie solaire, Oakville, Ontario", INRS, rapport # NRG-430/6, février 1989.

CHAPITRE III
RECHERCHE EN ENERGIE SOLAIRE PHOTOVOLTAIQUE

1. INTRODUCTION

La ligne directrice du projet de recherche qui s'est étalé sur une période de deux ans est la maîtrise de la technique du transport réactif à courte distance (TRCD), pour réaliser une cellule photovoltaique à base d'arséniure de gallium (GaAs) sur un substrat de germanium (Ge). Des dépôts de GaAs sur substrat de GaAs et sur des substrats de Ge de faible dimension (< 1cm²) avaient déjà été obtenus avec succès au départ du projet. Dans un premier temps, il fallait pouvoir caractériser les couches épitaxiques obtenues, étudier l'influence du type de source employée, ainsi que celle de changements mineurs apportés aux conditions opératoires, augmenter les surfaces de dépôt,... Lorsque nous avons été capables de fabriquer de manière reproductible des couches épitaxiques avec contrôle de la densité de porteurs majoritaires, nous avons réalisé et testé des jonctions p\n obtenues par diffusion du zinc (Zn) dans une couche épitaxique de GaAs, de même que des jonctions p/n obtenues uniquement par épitaxie. Nous avons également obtenu des couches épitaxiques de GaAs d'excellente qualité sur grande surface de Ge.

Les résultats obtenus concernent trois volets majeurs:

- Homoépitaxie GaAs\GaAs
- Hétéroépitaxie GaAs\Ge
- La jonction p\n

2. DESCRIPTION DU TRCD

Avant de passer aux résultats, une description succinte de la technique du TRCD permettra de mieux comprendre la simplicité du procédé.

La technique du TRCD (en anglais Closed Space Vapor Deposition) a fait son apparition il y a 25 ans environ et a permis de réaliser des films minces d'une vingtaine de semiconducteurs. Le principe du TRCD appliqué au GaAs est illustré dans la figure suivante (fig.1).

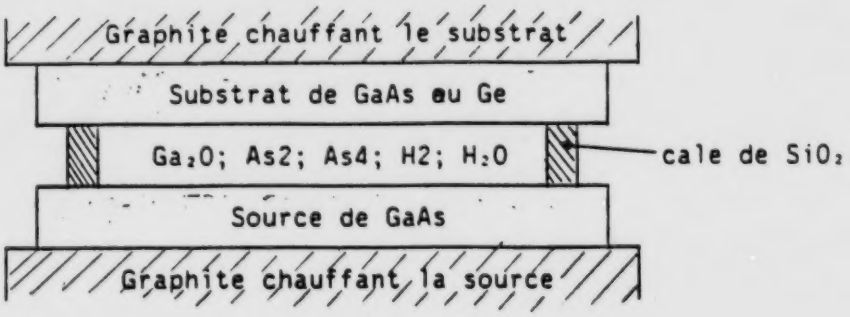


Figure 1: Schéma représentant le principe du TRCD.

Lorsque l'eau est utilisée comme gaz vecteur, le transport de GaAs à partir de la source vers le substrat se fait par oxydoréduction et sublimation suivant la formule:

$$2GaAs(s) + H_2O(g) = Ga_2O(g) + As_2(g) + H_2$$

où les indices s et g respectivement réfèrent aux états solides et gazeux du matériel.

La différence de température entre la source et le substrat (Tso-Tsu) crée un gradient de concentration des gaz réactifs qui est à l'origine du transport des matières volatiles et de la formation de la couche épitaxique sur le substrat. L'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte est constituée d'hydrogène et d'une très faible quantité de vapeur d'eau, le tout à la pression atmosphérique. Les températures de travail oscillent entre 750°C et 850°C. Un modèle de croissance conçu à partir de cette description est en accord avec les résultats expérimentaux.

3. RESULTATS

3.1 Homoépitaxie GaAs\GaAs

3.1.1 Influence des propriétés électriques et chimiques des sources sur les propriétés électriques des couches épitaxiques

Les propriétés électriques concernent le type de semiconducteur, n ou p, ainsi que la densité de porteurs majoritaires, N_A (accepteurs) ou N_D (donneurs), tandis que les propriétés chimiques concernent la nature des agents dopants ou impuretés: Si, Te, Zn, Ge,... Cette étude a nécessité la mise au point d'une technique d'analyse, la profilométrie par photocorrosion, qui permet de tracer le profil de la densité de porteurs majoritaires au travers de la couche épitaxique et de l'interface métallurgique dépôt\substrat. Pour cette expérience, les conditions opératoires ont été fixées comme suit:

Température de source:	Tso = 800°C
Température de substrat:	Tsu = 760°C
Espacement source\substrat:	0.3 mm
Pression partielle en eau:	4.58 mmHg

Le tableau suivant donne un résumé des résultats.

SOURCE			DÉPÔT		
Type	Agent dopant	N_A ou N_D (cm^{-3})	Type	N_A ou N_D (cm^{-3})	Mobilité (cm^2/vs)
GaAs-SI	—	—	n	10E16	4200
n-GaAs	Si	10E18	n	10E15	1400
n-GaAs	Te	10E18	n	10E18	*
p-GaAs	Zn	10E16	n	10E16	2400
p-GaAs	Zn	10E18	n	10E15	1400
p-GaAs	Zn	10E19	p	5.10E17	200

Rem: N_A ou N_D = porteurs majoritaires de type n ou p.
SI = Semi Isolant.
* = non mesurée.

Les figures 2 et 3 montrent le profil de dépôts obtenus selon la nature de la source utilisée.

Il découle de ces expériences que les conditions opératoires mentionnées dans la description de la technique du TRCD sont favorables au transport du Ga et de l'As vers le substrat, mais ne le sont pas nécessairement pour les impuretés présentes dans la source. Cette hypothèse explique qu'une couche épitaxique de type n soit obtenue à partir d'une source semi-isolante dans laquelle des pièges sont intentionnellement créés par l'addition de certaines impuretés (Cr...) pour empêcher la formation de porteurs à partir d'autres impuretés également présentes dans la source. Nous soupçonnons également certaines impuretés de ne pas provenir de la source, mais de la technique elle-même (le C. par exemple).

Dans le cas du GaAs dopé silicium, nous avons mis en évidence l'accumulation de SiOx (composé réfractaire) au fond de la source, et le modèle théorique appliqué au Te et au Zn confirme les résultats expérimentaux: transport de Te par sublimation avec un rendement proche de l'unité et transport du Zn par oxydoréduction avec un rendement de 1%. Nous étudions actuellement les variations dans les mesures de mobilité.

3.1.2 Influence des paramètres de fabrication sur les propriétés électriques des couches épitaxiques

De façon à parvenir à une meilleur compréhension des différents phénomènes physico-chimiques intervenant dans la technique de transport réactif à courte distance, il est devenu apparent qu'il fallait mettre sur pied un programme d'analyse systématique des paramètres présentés dans l'équation

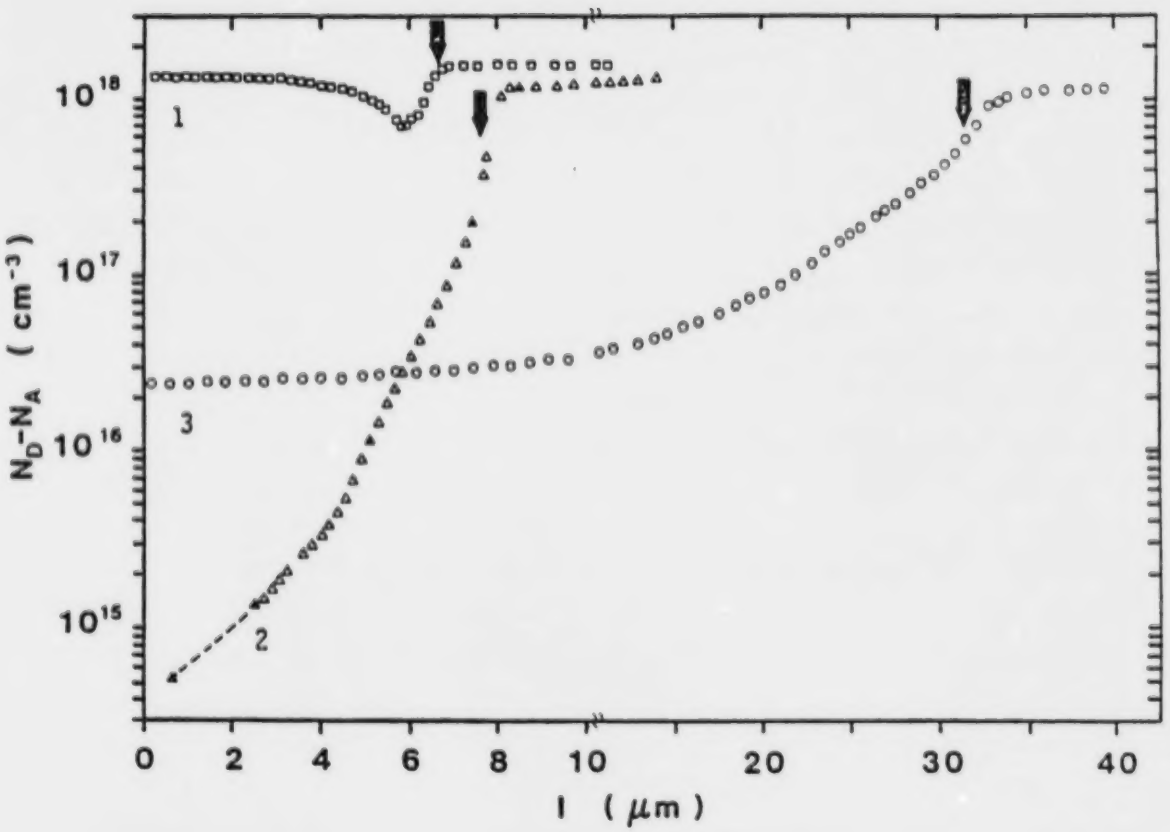


Fig.2: Profilométrie de dépôts obtenus à partir de différentes sources. L'interface couche/substrat se situe au niveau de la flèche. 1: source Te-GaAs, 2: source Si-GaAs, 3: source SI-GaAs.

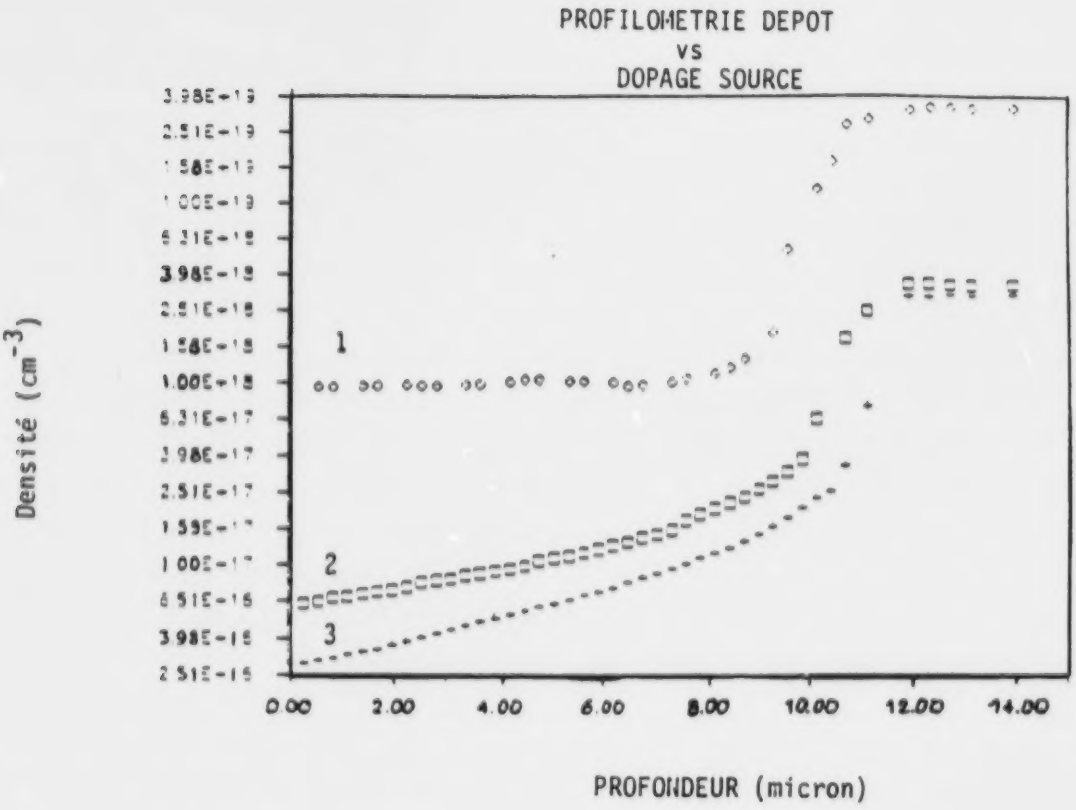


Fig.3: Profilométrie de dépôts obtenus à partir de sources Zn-GaAs

1: source Zn-GaAs (N_A-N_D=10^{19}cm^{-3})/substrat Zn-GaAs (N_A-N_D=310^{19}cm^{-3})

2: source Zn-GaAs (N_A-N_D=10^{16}cm^{-3})/substrat Zn-GaAs (N_A-N_D=310^{18}cm-3)

3: source Zn-GaAs (N_A-N_D=10^{18}cm^{-3})/substrat Zn-GaAs (N_A-N_D=310^{18}cm^{-3})

thermodynamique du modèle théorique. Cette étude devrait permettre d'affiner le contrôle de la densité de porteurs majoritaires que l'on retrouve dans la couche épitaxique dans le but de réaliser la jonction p/n la meilleure possible ou la plus conforme au modèle thérorique. Le travail de recherche va porter sur la mesure de l'influence de variations mineures apportées aux paramètres de fabrication (températures, pression partielle en vapeur d'eau, pression d'hydrogène) sur les propriétés électriques des couches épitaxiques et sur le degré d'incorporation des impuretés (agents dopants) dans les dépôts réalisés. Ces sources utilisées pour cette expérience sont de même nature que celles employées pour l'expérience précédente. Il s'agit là d'un programme de recherche ambitieux qui vient d'être lancé. Un deuxième réacteur plus flexible vient d'être construit à cet effet.

Une grille de travaux de recherche a été établie qui devra couvrir de façon systématique les paramètres suivants qui interviennent dans la réalisation des dépôts à partir de sources différentes:

Sources:	GaAs-SI	Si-GaAs	Te-GaAs	Zn-GaAs (10E16)	Zn-GaAs (10E18)	Zn-GaAs (10E19)
Paramètres:	T_{su}	PH_2O		PH_2		
	760°C	1 à 10 mmHg		0 à 760 mmHG		
	780°C					
	810°C					

où: T_{su} = température de substrat
PH_2O= pression partielle en eau
PH_2 = pression d'hydrogène

Chaque échantillon obtenu à partir de ce tableau est analysé par les techniques suivantes:

- Profilométrie par photocorrosion qui permet de déterminer la densité de porteurs majoritaires au travers de la couche.
- Effet Hall qui donne une mesure en volume de la densité de porteurs majoritaires ainsi que leur mobilité.
- DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) qui met en évidence les niveaux pièges situés au milieu de la bande interdite.

Ces résultats obtenus par ces trois techniques d'analyse nous donnent des renseignements complets sur les qualités électriques des couches épitaxiques.

Nous avons entrepris cette recherche en étudiant d'abord l'influence de la température du substrat sur la densité des porteurs majoritaires. Comme mentionné plus haut, trois températures de substrat ont été sélectionnées: 760°C, 780°C, 810°C. Les autres conditions opératoires sont analogues à celles rapportées dans le paragraphe précédent.

Rem: Ces résultats sont fragmentaires et ne permettent donc pas une interprétation générale pertinente pour le moment.

GaAs-SI: l'augmentation de la température de substrat fait passer N_D de 10E16 cm^{-3} à 10E17 cm^{-3} (voir figure 4)

Si-GaAs: l'augmentation de la température de substrat fait passer N_D de 10E15 cm^{-3} à 10E16 cm^{-3}.

Te-GaAs: la densité de porteurs majoritaires reste identique à celle de la source quelle que soit la température de substrat utilisée.

Zn-GaAs (N_A = 10E16):

Nous constatons une tendance vers une augmentation de la densité de porteurs majoritaires.

INFLUENCE D'UNE
SOURCE SEMI-ISOLANTE

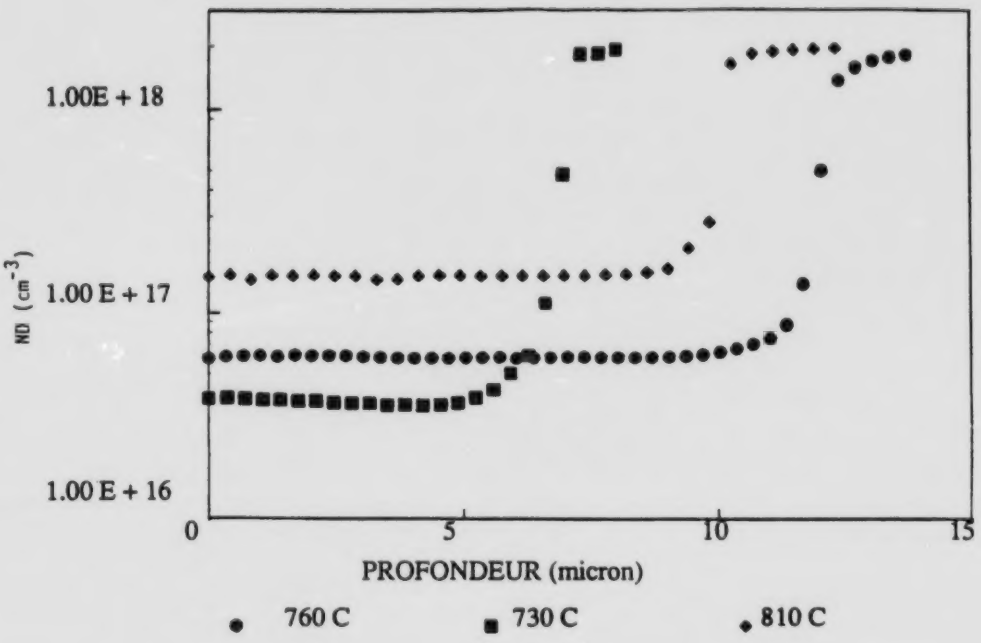


Fig. 4: Profil de la densité de porteurs majoritaires mesurée au travers de couches épitaxiques obtenues à partir d'une source semi-isolante. Influence de la température de substrat.

Rem.: La comparaison avec les figures 2 et 3 démontre clairement la différence de profil obtenue.

Des mesures faites au DLTS sur des échantillons obtenus à partir de source Zn-GaAs ne semblent pas indiquer d'influence de la température du substrat sur la localisation des pièges situés au milieu de la bande interdite.

3.1.3 Dépôt de dépôt

Toujours dans le but de mieux comprendre le mécanisme qui régit l'incorporation des impuretés dans la couche épitaxique et ce, afin de mieux la contrôler, nous avons imaginé d'utiliser, comme source, des dépôts déjà obtenus par TRCD pour réaliser de nouvelles couches épitaxiques et de compa-

rer ensuite les propriétés électriques entre les deux dépôts ainsi obtenus.

Remarque: Comme dans le cas précédent, les résultats obtenus jusqu'à présent sont encore fragmentaires.

Source Si-GaAs (voir figure 5)

La densité de porteurs majoritaires mesurée dans la couche épitaxique passe de 10E15 cm^{-3} (voir tableau des résultats) à 10E16...10E17 cm^{-3} lorsque un premier dépôt est utilisé comme source. La température de substrat est de 760°C.

Source Zn-GaAs (N_A = 10E16 cm^{-3})

Pour une température de substrat de 760°C, la densité de porteurs majoritaires reste stable aux environs de N_D = 10E16 cm^{-3} et de 10E17 cm^{-3} lorsque la température de substrat est de 780°C.

3.1.4 Influence de la vitesse de montée en température du système sur les propriétés électriques (profil N_D) au travers de la couche épitaxique et au niveau de l'interface métallurgique entre le dépôt et le substrat

Nous avons pu mettre en évidence un phénomène propre à la technique du TRCD, à savoir que quelle que soit la source utilisée, nous sommes en mesure d'obtenir une couche épitaxique ayant un profil de densité de porteurs majoritaires idéal: plat sur toute la profondeur de la couche et un palier bien marqué à l'interface métallurgique. Pour réaliser un tel profil, il faut atteindre les conditions d'équilibre après un temps maximum de 600 secondes en évitant la formation de paliers de température durant la montée en température du système. Nous avons obtenu les mêmes résultats pour des dépôts réalisés à partir de source GaAs-SI, Si-GaAs, Te-GaAs, Zn-GaAs.

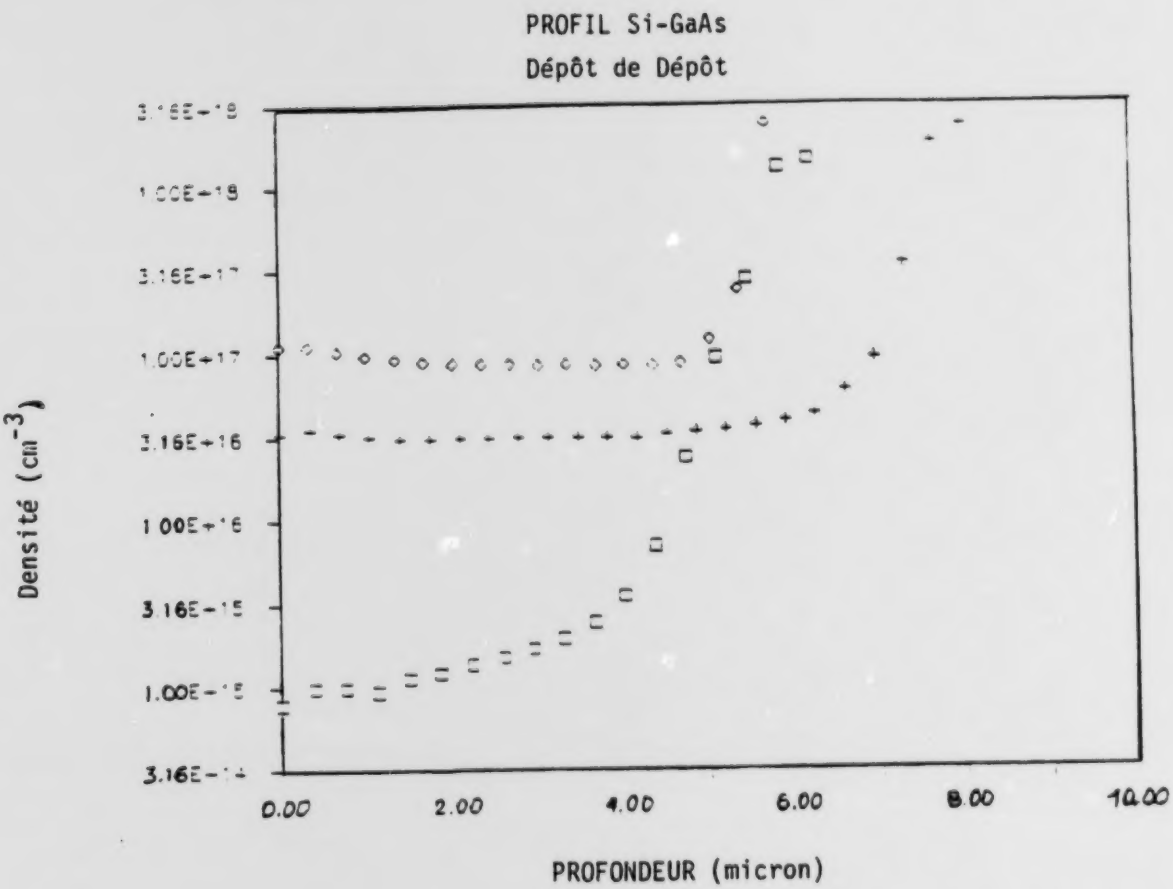


Fig.5: Evolution de la densité de porteurs majoritaires lorsque une couche épitaxique est utilisée comme source. La source originale est un source Si-GaAs.
Dépôt 1 : dépôt obtenu à partir de la source Si-GaAs
Dépôt 2 : dépôt obtenu à partir du dépôt 1.
Dépôt 3 : dépôt obtenu à partir du dépôt 2.

Les résultats de la figure 2 ont été obtenus en début du projet, tandis que ceux de la figure 4 montrent clairement qu'il est possible d'exercer un meilleur contrôle sur le profil de la densité de porteurs majoritaires en maîtrisant la rampe de montée en température. Il s'agit là d'un élément technologique important pour l'éventuelle utilisation de la technique dans un procédé industriel.

3.2 Hétéroépitaxie GaAs/Ge

Le choix du germanium comme substrat pour y déposer une couche épitaxique d'arséniure de gallium repose sur deux caractéristiques importantes du Ge:

1- Le germanium possède des propriétés mécaniques supérieures à celles du GaAs.
2- Les paramètres du réseau cristallin des deux matériaux sont similaires ainsi que leur dilatation thermique.
3- Il est possible d'obtenir des substrats de plus grande dimensions à base de Ge.

Des cellules solaires à base de GaAs ont effectivement été épitaxiées sur substrats de Ge par la technique OMVPE et les rendements obtenus furent supérieurs à 20%; des rendements supérieurs ont été atteints en faisant une jonction supplémentaire en tandem au niveau du Ge, ce qui a pour effet d'élargir le spectre de conversion. L'utilisation de la technique du TRCD pour réaliser de telles jonctions mérite donc d'être étudiée de par la simplification que ce procédé peut apporter. C'est ce qui fut expérimenté dans l'étape qui suit.

3.2.1 Choix des paramètres de fabrication

Une première série d'expériences a mis en évidence que dans le cas de

la déposition de GaAs sur Ge, il est important de maintenir constante une différence de température de 25°C entre la source et le substrat et d'atteindre cette condition d'équilibre par une rampe de montée en température de 600 à 700 secondes. Plusieurs essais ont dû être réalisés avant d'en arriver à ces constatations non évidentes. Les résultats furent par ailleurs encourageants: des dépôts de 1 cm² ayant un fini spéculaire indicateur d'un dépôt monocristallin ont été réalisés de façon répétitive (figure 6).

Fig. 6: Micrographie classique d'une hétéroépitaxie GaAs/Ge.

Une deuxième série d'expérience a été entreprise en vue d'augmenter la surface du dépôt qui était limitée jusque là à 1 cm². Pour ce faire, nous avons dû exercer un meilleur contrôle sur la température à laquelle la vapeur d'eau est injectée dans le milieu pour éviter qu'un dépôt d'oxyde de germanium ne se fixe sur le substrat de Ge avant le début de la croissance épitaxique du GaAs. Nous avons donc procédé à l'observation du processus de formation de la couche déposée durant la montée en température du système.

Nous avons pu ainsi réaliser de grandes surfaces (figure 7), supérieures à 2.5 cm de diamètre (> 5 cm^2). Cependant les résultats ne sont pas encore entièrement reproductibles. A cause du grand nombre de paramètres impliqués dans la réaction du TRCD, l'approche est jusqu'à présent empirique.

Une troisième série d'expériences, actuellement en cours est destinée à optimiser les paramètres de fabrication pour obtenir des couches épitaxiques avec, en surface, le minimum de dislocations. Des couches épitaxiques avec le minimum de défauts de structure garantissent un bon rendement photovoltaïque. Elle reprend les paramètres susceptibles d'affecter le taux de croissance lors de la montée en température (distance source-substrat, différence des températures, vitesse de montée en température).

3.2.2 Caractérisation des couches épitaxiques

Différentes méthodes physiques ont été mises à profit pour caractériser les différents dépôts réalisés selon différentes conditions expérimentales imposées et mentionnées plus haut.

Microscopie à transmission

La caractérisation des couches épitaxiques a été effectuée à l'aide de la microscopie à transmission (TEM). Dans la première série d'expériences mentionnée plus haut, elle a été mise à contribution pour étudier les différences cristallographiques pouvant exister entre les zones mates et spéculaires obtenues sur un même dépôt. La microscopie a révélé que lors de l'étape initiale de la croissance, étape de germination et de coalescence des noyaux, il y a formation de nombreux défauts de différents types (parois d'antiphase, dislocations, micromacles), et qu'au delà de cette étape initiale, seules les dislocations demeurent. La différence que l'on observe entre la zone mate et brillante du dépôt est l'épaisseur du dépôt initial où l'on retrouve le plus grand nombre de défauts de début de croissance: elle

est plus épaisse là où l'on observe la zone mate. L'hypothèse avancée est qu'il y a une germination contrôlée par la présence d'oxyde de Ge dans la zone mate et par une surpression des gaz réactifs dans la zone brillante qui correspond à un phénomène de germination classique. Il apparaît clairement que les nombreux défauts observés à l'interface métallurgique ne sont pas attribuables à la méthode elle-même de transport réactif à courte distance mais bien au processus de germination et de croissance qui peuvent se rencontrer dans les autres modes de déposition.

L'hypothèse de travail est la suivante: utiliser une pression partielle de H_2O plus faible qui devrait permettre d'injecter l'eau à plus haute température, lors de la montée en température du système, et ainsi de diminuer le risque de formation d'ilôts de GeO sur le substrat de Ge. Ces études ont montré que l'oxyde Ge est responsable de l'aspect mat des couches. L'abscence d'oxyde de Ge devrait garantir des couches épitaxiques avec fini mirroir dans de bonnes conditions de reproductibilité.

La microscopie à transmission a été reprise dans la troisième série d'expériences que nous avons faite pour quantifier la densité de dislocations présentes à la surface des différents échantillons en vue d'établir une relation avec la présence des défauts au niveau de l'interface métallurgique.

Spectrométrie à rayons X (R.X)

Des échantillons obtenus de la première et de la deuxième série d'expérience ont été analysés par spectrométrie à R.X à double faisceau. Les spectres obtenus révèlent, outre l'orientation [100], la présence d'une très faible désorganisation dans la succession des plans atomiques. Des études complémentaires sont en cours de réalisation.

Epitaxie EXAFS (Extended X-ray Absorbtion Fine Structure)

Cette technique avancée d'analyse spectrale permet de déterminer la distribution des atomes voisins du gallium et de l'arsénic dans le réseau

cristallin, ainsi que de déterminer la distance interatomique qui les sépare. Les échantillons de la deuxième série d'expérience, faite pour augmenter la surface des dépôts, ont été étudiés par cette méthode. Elle révèle que la structure des couches épitaxiques est la même que celle du GaAs massif. Cette étude a également révélé la présence de nodules de Ge (quelques dizaines d'Å) dans la matrice de GaAs. Le but des prochaines expériences sera d'empêcher l'émission de Ge par le substrat en en passivant la face arrière.

Analyse de surface par le SIMS

Cette méthode d'analyse caractérise la nature chimique de la couche épitaxique. Elle est prévue pour déterminer l'évolution chimique des couches épitaxiques sur les échantillons de la deuxième série d'expérience. Ces premières analyses corroborent les résultats obtenus par l'analyse EXAFS.

Spectroscopie R.X à sélection d'énergie (KVEX)

Il s'agit ici d'une méthode qui va permettre d'analyser la composition chimique des défauts de surface des couches épitaxiques mis en évidence par Microscopie électronique à balayage. Bien que peu sensible, nous espérons en tirer des renseignements importants sur l'origine et la formation des défauts macroscopiques qui apparaissent en surface sur certains échantillons.

Caractérisation électrique

La caractérisation électrique révèle que les couches épitaxiques de GaAs sur Ge sont de type n et fortement dopées, et ce, indépendamment du type de source employée pour faire le dépôt. Ceci laisse supposé que le Ge s'insère dans le réseau comme impureté par phénomène d'oxydoréduction.

3.3 La jonction P\N

3.3.1 La jonction p\n obtenue par diffusion du Zn dans la couche épitaxique de GaAs

L'objet de l'étude était de mettre en évidence le potentiel de la technique du TRCD dans la fabrication de cellules solaires. Dans un premier temps, les jonctions p\n de la cellule ont été obtenues par simple diffusion de Zn dans des couches épitaxiées de GaAs de type n réalisées par TRCD.

La jonction obtenue a servi d'élément de base à la réalisation d'une première cellule solaire dont les performances ont pu être mesurées à partir d'une source lumineuse de 35 mW/cm². La cellule qui n'était pas recouverte d'une couche antireflet et dont la géométrie des contacts n'était pas optimisée possède les caractéristiques suivantes.

Rendement de conversion	: 5 à 10 %
Facteur de forme, FF	: 73 %
Résistance série	: 5 à 10 ohms

On peut noter que la résistance série est relativement élevée. Ceci est dû au type de métallisation dont disposait alors le laboratoire pour effectuer les contacts électriques. L'aluminium et l'indium ont en effet été utilisés dans ces cas. L'utilisation de l'or sur une grille optimisée, ainsi que le recouvrement de la cellule par une couche antireflet sont autant d'éléments susceptibles d'améliorer grandement les performances de la cellule ce qui sera effectué dans les mois qui viennent. Les premiers essais sont présentés à la figure 8.

Il ressort de cette première expérience qu'il faudra maîtriser des facteurs technologiques importants dans la réalisation de cellule photovoltaïque:

- Mise au point d'une méthode de déposition de contacts ohmiques de faible résistivité par un choix judicieux du matériau.

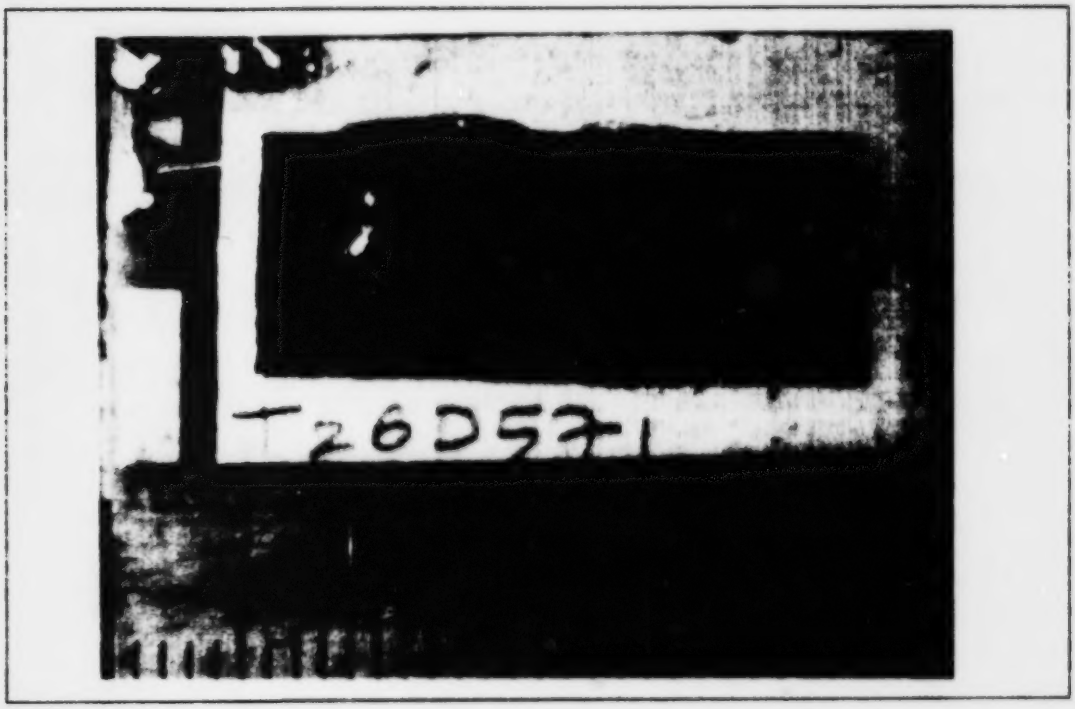


FIGURE 8: JONCTION DE GaAs SUR Ge

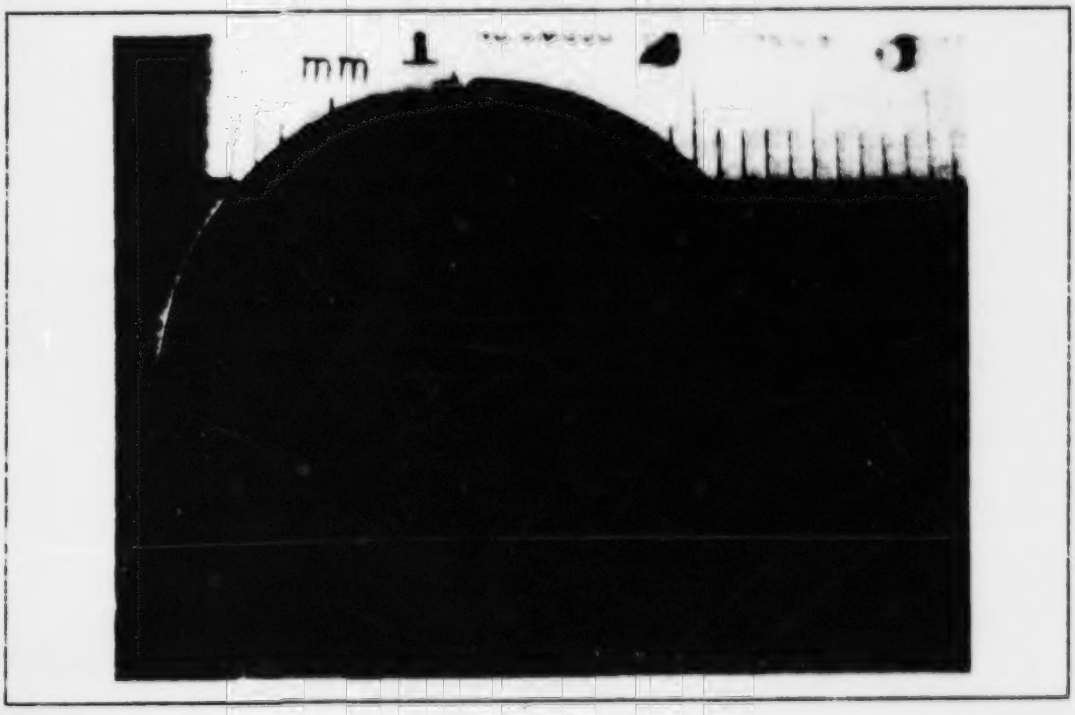


FIGURE 7: DEPOT D'AsGa SUR Ge.

- Utilisation de masques plus précis qui vont minimiser la couverture des contacts qui devrait être inférieure à 10% de la surface de la cellule.
- Réalisation et caractérisation d'une couche anti-réfléchissante efficace.

Une analyse systématique de la durée de vie et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires jointe à une caractérisation optique et à une modélisation de la cellule solaire devrait nous permettre de fixer les conditions expérimentales optimales du TRCD pour la fabrication du matériau.

3.3.2 La jonction épitaxiée

Des jonctions entièrement épitaxiées ont également été réalisées, c'est à dire, que le dopage du Zn s'est fait non par diffusion, mais bien directement par TRCD. La possibilité de faire ainsi le dopage pour réaliser une jonction simplifie encore plus le procédé de réalisation de cellules solaires par TRCD en éliminant tout procédé intermédiaire qui aurait pour effet de ralentir le procédé de fabrication industriel.

Les résultats démontrent la faisabilité de telles cellules; mais que pour améliorer la qualité des jonctions obtenues par cette techynique, il faudra optimiser l'épaisseur de la couche de type p ainsi que la préparation de l'interface avant la formation de la jonction.

3.4 Conclusion

Le but à atteindre consiste à réaliser des cellules solaires à partir du système hétéroépitaxique ZnSe\GaAs\Ge en utilisant la technique de déposition par TRCD. Une telle structure allie les propriétés optiques de la

fenêtre à séléniure de zinc aux performances remarquables de GaAs dans la conversion photovoltaïque tout en bénéficiant de la rigidité mécanique et du bon accord de maille du germanium avec l'arséniure de gallium. En outre, le développement simultané de jonctions actives dans le Ge et\ou ZnSe d'une part et d'une structure de collecte adéquate d'autre part permettant une absorption sélective maximale du rayonnement lumineux, peut être envisagé afin d'obtenir des rendements de conversion très élevés.

Pour atteindre cet objectif, nous continuerons d'explorer les trois voies suivantes en vue d'en maîtriser tous les paramètres.

HOMOEPITAXIE GaAs\GaAs

Nous terminerons de remplir le tableau décrivant l'influence des paramètres de fabrication sur les propriétés électriques des couches épitaxiques pour contrôler l'incorporation des impuretés.

Nous étudierons également la phase germination et croissance (étude du premier micron) pour la comparer avec l'hétéroépitaxie GaAs\Ge et ZnSe\GaAs et son influence sur le profil de la densité de porteurs majoritaires au niveau de l'interface métallurgique.

HETEROEPITAXIE GaAs\Ge

Comme déjà mentionné dans le chapitre décrivant l'hétéroépitaxie GaAs\Ge, il est nécessaire de trouver les paramètres de fabrication garantissant des couches épitaxiques avec le minimum de défauts cristallographiques en surface. La microscopie à transmission (TEM) nous permet de quantifier la densité de défauts cristallins (threading dislocation) à la surface des couches épitaxiques. Cette étude est actuellement en cours et elle devrait nous permettre de fixer de manière rigoureuse les paramètres de fabrication à utiliser dans le cas de l'hétéroépitaxie GaAs\Ge.

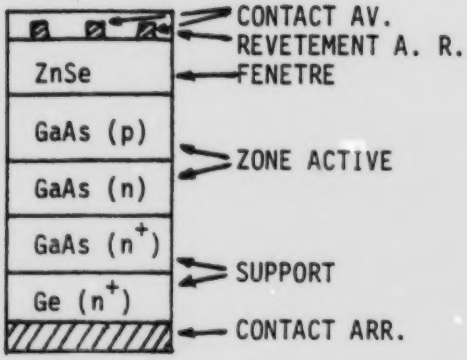
Un autre paramètre à optimiser dans le cas de l'hétéroépitaxie GaAs\Ge est la température d'injection de l'eau pour éviter la formation d'une couche d'oxyde à la surface du substrat avant la germination et croissance de la couche épitaxique de GaAs.

ZnSe\GaAs

L'hétéroépitaxie de ZnSe sur n-GaAs assure la jonction p\n par diffusion du Zn à l'intérieur de n-GaAs tout en améliorant l'efficacité de conversion de la cellule solaire en diminuant en surface la recombinaison des porteurs photogénérés. Un troisième réacteur est prévu pour étudier cette hétéroépitaxie. Il est opérationnel.

LA JONCTION P\N

L'analyse systématique de la jonction p\n, durée de vie et longueur de diffusion des porteurs minoritaires, caractérisation optique, jointe à une modélisation de la cellule solaire devrait nous permettre d'optimiser la structure finale de la cellule solaire. La figure 9 décrit l'organigramme projeté pour accélérer la production de la cellule solaire précitée.



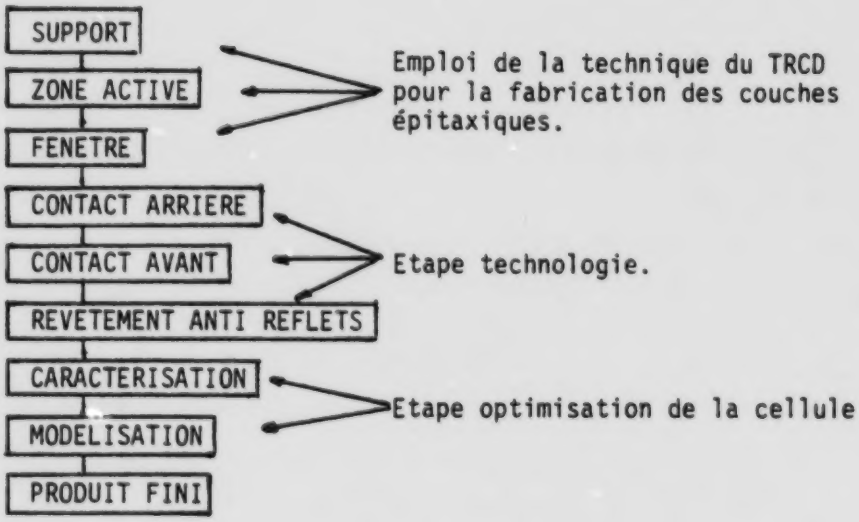


Fig. 9: Shéma de la cellule solaire ZnSe/GaAs/Ge ainsi que l'organigramme prévu pour sa réalisation.

CHAPITRE IV
RECHERCHE SUR LA THERMOCHIMIE

1. INTRODUCTION

Parmi les différents modes de stockage de l'énergie, les Pompes A Chaleur Chimiques (PACC) solide-gaz présentent l'avantage de stocker l'énergie emmagasinée sous forme chimique et de la restituer ultérieurement sous forme thermique pratiquement sans pertes. Le stockage se présente ainsi comme un composé chimique stable, avec des qualités de durée illimitée et de densité énergétique élevée de 5 à 10 fois supérieures aux dispositifs d'accumulation par chaleur sensible ou par chaleur latente.

La particularité des PACC est de combiner au stockage de l'énergie les fonctions de production de froid par pompage de calories et de pompe à chaleur, permettant ainsi de revaloriser le niveau thermique d'une source disponible et d'opérer avec des efficacités supérieures à un. Enfin, la variété des couples solide-gaz qui peuvent être mis en jeu dans ces procédés chimiques permet la diversification des applications sur une gamme étendue de températures, en relation avec les sources d'énergie disponibles.

Malgré leur potentiel, les PACC n'ont pas encore connu l'essor que l'on pouvait espérer en raison du manque d'informations sur les propriétés thermiques et thermodynamiques des réactifs susceptibles d'être employés; sur leur stabilité à long terme et sur leur comportement avec les matériaux généralement utilisés pour les mettre en oeuvre. L'utilisation d'un solide dans un réacteur soulève de nombreuses difficultés: la densité apparente du solide peut évoluer au cours du temps avec les réactions successives d'absorption et de désorption du gaz; le sel est un matériau peu poreux, généralement mauvais conducteur thermique de telle sorte que les transferts de masse et de chaleur sont généralement les mécanismes responsables des limitations des puissances extraites ou accumulées (1,2).

Dans son mandat de développer les différentes formes d'énergie, l'INRS-Energie a décidé, il y a quelques années, de développer une nouvelle activité de recherche sur les PACC solide-gaz.

Cette volonté s'est concrétisée par de nombreux efforts en recherche fondamentale associés au développement parallèle d'un prototype fondé sur les réactions entre le chlorure de calcium et l'ammoniac, de 5kW de puissance, 10kWh de stockage d'énergie, pour la production de froid (3).

Au cours de ces trois dernières années, les travaux en recherche fondamentale ont été destinés à mettre au point des méthodes et des techniques pour maîtriser les réactions solide-gaz et acquérir une expertise dans ce domaine. Ceci a été réalisé par:

- le développement d'une méthode expérimentale de caractérisation des réactions solide-gaz pour déterminer les propriétés thermiques et thermodynamiques des réactifs et pour mettre en évidence les mécanismes responsables de l'évolution ou des limitations des réactions impliquées dans ces procédés (4,5,6).

- la mise au point d'un modèle de simulation du comportement du milieu solide en présence du couplage réaction chimique-transfert de chaleur (6).

- la conception d'un banc d'essai de réacteurs solide-gaz pour étudier le cyclage à long terme des réactions, le comportement des réactifs, leur compatibilité avec les matériaux susceptibles d'être employés dans la conception des réacteurs et pour la recherche de nouveaux couples solide-gaz afin de diversifier les applications des PACC.

Note: Dans ce texte l'expression Log désigne la fonction "logarithme népérien".

2. MÉTHODE FONDAMENTALE DE CARACTÉRISATION DES RÉACTIONS SOLIDE-GAZ

Les études fondamentales récentes sur les réactions chimiques hétérogènes d'absorption ou de désorption d'un gaz par un solide du type (1) ont mis en évidence que ces réactions sont régies par des mécanismes complexes liés aux problèmes de transfert de masse et de chaleur dans un milieu solide peu poreux et généralement mauvais conducteur thermique, et aux problèmes d'évolution de la morphologie du solide au cours des réactions et au cours du temps.

$$\underset{\text{solide}}{<S,(n-m)G>} + \underset{\text{gaz}}{mG} \leftrightarrows \underset{\text{solide}}{<S,nG>} \qquad (1)$$

Ces caractéristiques ont conduit les auteurs à utiliser, de préférence, les techniques d'ATD (Analyse Thermique Différentielle), de TGM (Thermogravimétrie) ou de DSC (Calorimètrie différentielle par balayage) qui permettent l'étude expérimentale des réactions sur de faibles quantités de réactifs. On observe cependant de grandes divergences au niveau des résultats expérimentaux généralement dus à un mauvais contrôle du flux de gaz ou du flux thermique dans le milieu et donc à une interprétation erronée des conditions locales de température et de pression. Ces écarts entre la "contrainte" imposée au milieu et la "réponse" du milieu sont inexorablement liés au principe de ces techniques. De plus les conditions de mise en oeuvre du milieu réactionnel, selon ces techniques, sont généralement très éloignées des cas réels d'utilisation de ces réactions.

L'INRS-Energie a développé une méthode originale de caractérisation des réactions solide-gaz. Cette méthode se distingue des techniques habituelles parce que fondée sur la réponse spontanée du milieu à une contrainte qui le place hors équilibre, elle permet d'accéder à la cinétique au niveau du grain en mode adiabatique et donc de s'affranchir des limitations par le transfert thermique ou diffusionnel dans la pastille de sel. De plus, l'étude des réactions totales en présence du couplage réaction chimique-trans-

fert de chaleur dans un échantillon macroscopique de sel permet l'identification des mécanismes limitant l'évolution de la réaction dans des conditions voisines de celles des cas pratiques d'opération.

Cette méthode et les résultats qui s'y rapportent obtenus à partir de l'étude des réactions entre le chlorure de calcium et l'ammoniac ont été largement développés dans un rapport présenté à EMR en mars 1989. Dans cet exposé sont reprises les grandes lignes du principe de l'intérêt et de la validité de cette méthode.

2.1 Principe

Montage expérimental

Le montage expérimental (figure 1) est fondé sur l'étude de deux échantillons cylindriques et analogues de sel placés dans une enceinte hermétique dans des conditions rigoureusement identiques de transfert de masse et de chaleur. L'un des godets est suspendu à une balance de précision de telle sorte que le degré d'avancement global de la réaction est mesuré. L'autre godet est muni de 4 thermocouples qui révèlent l'évolution de la température locale du sel. L'enceinte est placée dans un bain thermostaté. Elle est reliée à un réservoir d'ammoniac dont on contrôle la température.

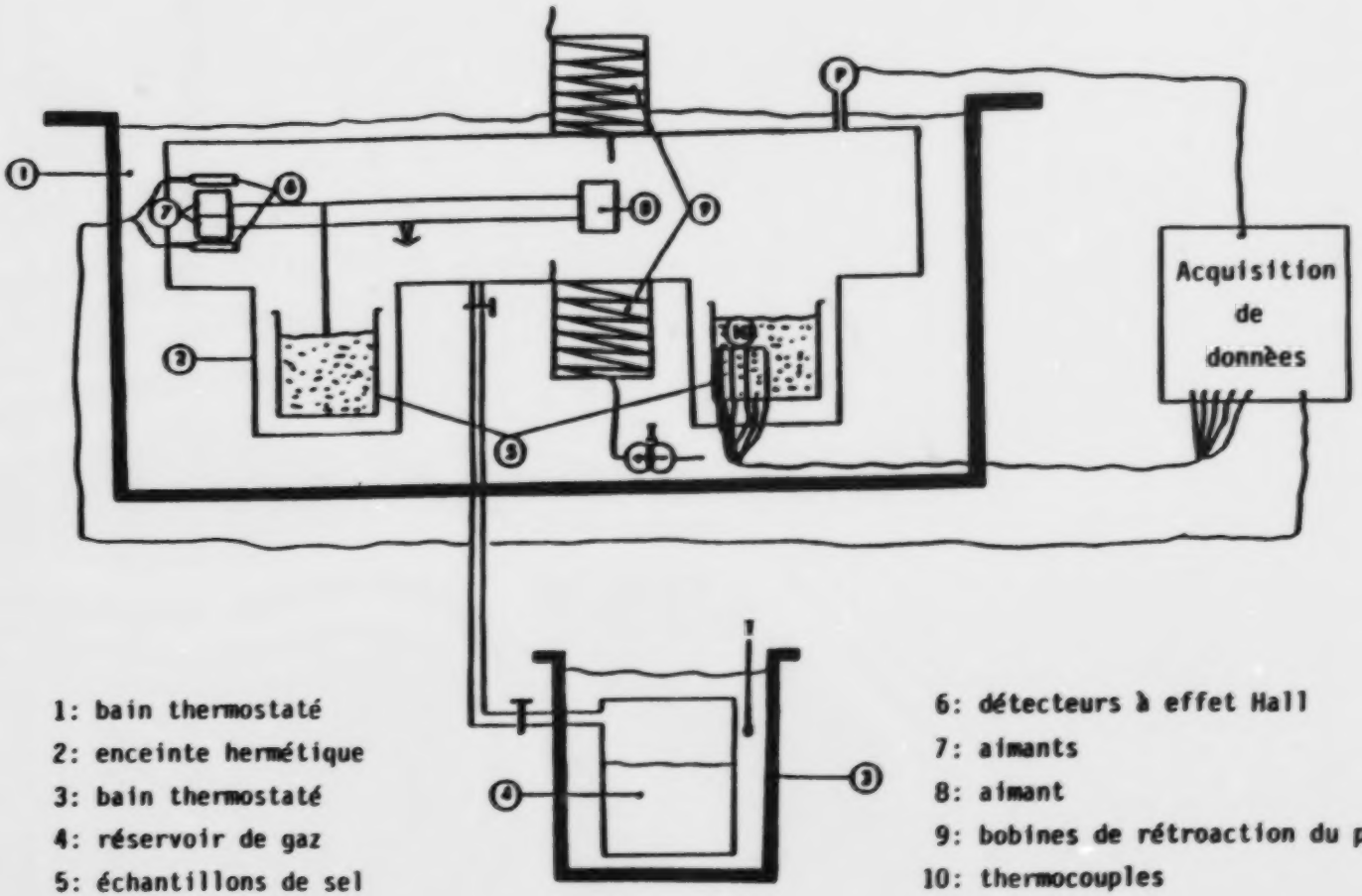
Les réactions ont lieu en mettant en communication l'enceinte et le réservoir d'ammoniac, la pression s'établit alors soudainement à la valeur imposée par la température du réservoir de liquide surdimensionné (méthode de point froid).

Méthode expérimentale

Etude statique

L'étude statique permet de déterminer le lieu des équilibres, l'enthalpie et la stoechiométrie des réactions.

Figure 1 : Montage expérimental pour l'étude des cinétiques et des caractéristiques thermodynamiques des réactions solide - gaz .



1: bain thermostaté
2: enceinte hermétique
3: bain thermostaté
4: réservoir de gaz
5: échantillons de sel

6: détecteurs à effet Hall
7: aimants
8: aimant
9: bobines de rétroaction du poids
10: thermocouples

Etude dynamique

Elle est fondée sur l'équation de la chaleur appliquée au volume de sel contenu dans le godet:

$$\rho(X,T)\, Cp\,(X,T)\,\frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}\,(\lambda\,(X,T)\,\text{grad}\,T) = \frac{dX}{dt}\,(X,T,Te)\,n\,\Delta H \qquad (2.1)$$

où ρ représente la densité du sel (moles/m³)
Cp représente la capacité thermique du sel (J/K.mole de sel)
X représente le degré d'avancement de la réaction
λ représente la conductivité thermique du sel (W/mK)
T représente la température du milieu (K)
Te représente la température d'équilibre à la pression P imposée (K)
t représente le temps (s)
n représente le nombre de moles de gaz qui doivent réagir, par unité de volume (moles/m³)
ΔH représente l'enthalpie de la réaction (J/mole de gaz)

Au cours des premiers instants, la réaction se produit en mode adiabatique sur un cylindre dont le rayon diminue de la paroi jusqu'au centre au fur et à mesure que le flux de conduction pénètre dans le milieu.

L'équation (2.1) intégrée sur le volume de sel s'écrit ainsi:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{Cp\ (X,T)}{N\ \Delta H}\,\frac{\partial T}{\partial t} \qquad (2.2)$$

ou encore

$$\frac{dm}{dt} = \frac{Cp\ (X,T)}{N\ \Delta H}\,Mg\,\frac{\partial T}{\partial t} \qquad (2.3)$$

où N représente le nombre de moles de gaz qui doivent réagir par mole de sel
m représente la masse totale de l'échantillon (kg)
Mg représente la masse molaire du gaz (kg/mole)

indiquant que la vitesse de la réaction chimique est proportionnelle au taux de variation de la température et le coefficient de proportionnalité dépend linéairement de la capacité thermique du milieu solide.

A partir des mesures expérimentales des températures locales et de la masse globale de l'échantillon en fonction du temps, on accède ainsi:

- à la capacité thermique du milieu
- à la cinétique de la réaction en mode adiabatique, au niveau du grain en l'absence de problème de transfert de masse et de chaleur dans la matrice de sel.

L'évolution ultérieure de la réaction en présence du couplage réaction chimique-transfert de chaleur permet d'étudier l'influence du degré d'avancement sur la cinétique de la réaction et de mettre en évidence les mécanismes limitant l'évolution des réactions.

2.2 Résultats expérimentaux

Dans le cadre de ce travail, la méthode expérimentale a été mise au point et développée à partir des réactions suivantes:

$$CaCl_2, 2NH_3 + 2NH_3 \rightleftarrows CaCl_2, 4NH_3$$
$$CaCl_2, 4NH_3 + 4NH_3 \rightleftarrows CaCl_2, 8NH_3$$

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 1 et les droites d'équilibre et niveaux de transition sont présentés à la figure 2.

2.3 Validité de la méthode

Par rapport aux techniques expérimentales habituellement utilisées, la méthode que nous venons de présenter a l'avantage d'accéder à la cinéti-

TABLEAU 1 : Récapitulation des résultats

	$CaCl_2\ 2NH_3 + 2\ NH_3 \leftrightarrows CaCl_2\ 4\ NH_3$	$CaCl_2\ 4NH_3 + 4NH_3 \leftrightarrows CaCl_2\ 8\ NH_3$
Equilibre Enthalpie de réaction (kJ/mole gaz)	$\text{Log } P_{Torr} = \frac{-4835.0}{T} + 22.1$ $\Delta H_{2\text{-}4} = 40.2$	$\text{Log } P_{Torr} = \frac{-5220.0}{T} + 23.8$ $\Delta H_{4\text{-}8} = 43.4$
Capacité thermique (J/mole.K) Conductivité thermique (W/m.K)	$c_p\ (CaCl_2\ 2\ NH_3) = 190$ $c_p(CaCl_2\ 4NH_3) = 360$ $\lambda\ (CaCl_2, 2NH_3) = 0.065$ $\lambda\ (CaCl_2, 4NH_3 = 0.125$	$c_p\ (CaCl_2\ 8NH_3) = 610$ $\lambda(CaCl_2, 8NH_3) = 0.145$ pour 2400 moles/m³
Cinétique Réaction de formation	2 régimes cinétiques { "diffusionnel" / "chimique" } délimités par un niveau intermédiaire	
Loi de cinétique (pour les deux régimes) Fonction d'avancement: **Modèle de noyau rétrécissant sphérique de Levenspiel**	$\frac{dX}{dt} = S_x\ F(x)\ \text{Log}\frac{P_x}{P_c}$ ou $\frac{dT}{dt} = A(P)\ F(X)\ (T - T_e)$ $F(X) = \frac{1}{(1 - X)^{-2/3} - B\ [1 - (1 - Y)^{-1/3}]}$ Y formé dans la zone diffusionnelle X avancement total de la réaction	
Coefficient de vitesse	$A(P) = 2 \times 10^{-5}\ P\ (s^{-1})$ P en Torr	$A(P) = 1 \times 10^{-4}\ P\ (s^{-1})$ P en Torr
Coefficient B de la fonction d'avancement (à faible écart)	B = 150	B = 350
Niveau intermédiaire	$\text{Log } P_{Torr} = -\frac{4427.5}{T} + 21.0$	$\text{Log } P_{Torr} = -\frac{4584.0}{T} + 22.0$
Réactions de décomposition	Deux comportement de réaction très contrastés selon le mode de préparation (dans la zone diffusionnelle ou dans la zone de régime chimique) du composé initial.	
Présence et localisation de solution saturée	$\text{Log } P_{Torr} = -\frac{5345.8}{T} + 23.9$	

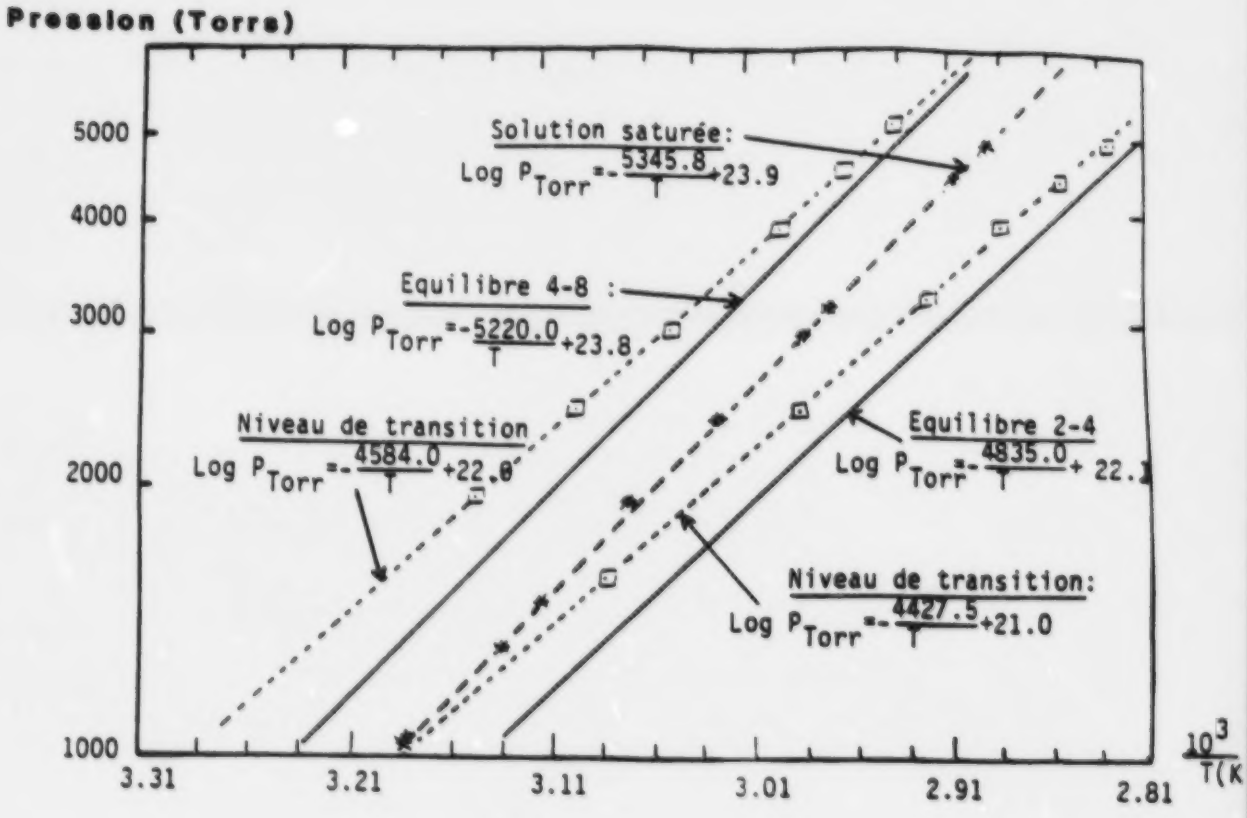


Figure 2 : Localisation dans le diagramme de Clapeyron pour les réactions :

$$CaCl_2,2NH_3 + 2\ NH_3 \rightleftharpoons CaCl_2,4NH_3$$

$$CaCl_2,4NH_3 + 4\ NH_3 \rightleftharpoons CaCl_2,8NH_3$$

- des équilibres
- des niveaux de transition observés au cours des réactions de formation
- de la formation de solution saturée

que au niveau du grain, en mode adiabatique, au cours des réactions en régime transitoire. Elle permet aussi d'étudier l'évolution de la réaction dans un échantillon macroscopique de sel (quelques grammes de sel) dans des conditions de transfert de chaleur et de configuration identiques ou voisines de celles d'un réacteur.

Les résultats présentés relatifs à l'étude des réactions entre le chlorure de calcium et l'ammoniac montrent que la méthode se prête bien à la caractérisation des couples solide-gaz. Elle fournit les caractéristiques thermiques des réactifs solides et les caractéristiques thermodynamiques des réactions impliquées; l'étude cinétique permet d'établir une loi de cinétique en fonction de la température et de la pression imposées et du degré d'avancement de la réaction.

L'étude conjuguée de la masse globale, des températures locales et de la pression imposée en régime transitoire, a permis l'identification de mécanismes secondaires (solution saturée, changement de régime cinétique, ...). Cette méthode présente en effet l'avantage d'effectuer une discrimination entre des phénomènes qui mettent en jeu des énergies différentes ou qui n'ont pas la même cinétique. Ces résultats ont conduit à un modèle phénoménologique de l'évolution de la réaction fondé sur l'interprétation et la représentation des mécanismes identifiés. Ce modèle consiste à représenter le volume de sel par une pastille poreuse constituée de grains isothermes peu poreux. L'évolution de la réaction dans le grain s'effectue par la progression d'une interface réactionnelle dont la vitesse est régie par les mécanismes de transfert de masse et/ou de cinétique chimique (voir figure 3).

r_1: position de l'interface réactionnelle
R : rayon du grain
P : pression imposée

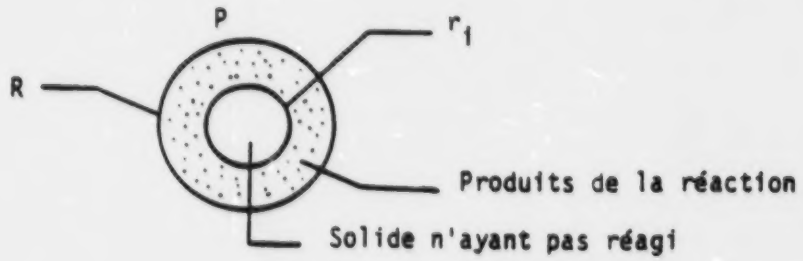


Figure 3: Modèle de noyau rétrécissant sphérique.

3. MODÈLE DE SIMULATION

Peu de modèles de simulation des réactions solide-gaz sont actuellement disponibles dans la littérature. Le modèle développé à l'INRS-Energie est destiné à restituer l'évolution locale de la température et du degré d'avancement de la réaction dans le solide en présence du couplage transfert de chaleur-réaction chimique.

Les résultats sont calqués sur les expériences réalisées avec le montage expérimental de précision. Le comportement du solide est restitué pour une géométrie donnée en fonction des conditions de pression imposée et de température limite à la paroi mesurée expérimentalement au cours de la réaction. Il peut être facilement adapté pour représenter différentes configurations du volume de sel et notamment peut être couplé avec un modèle de simulation d'échangeurs thermiques.

Les paramètres thermiques et thermodynamiques introduits dans ce modèle ainsi que les lois de cinétique sont obtenus expérimentalement par le montage de précision précédemmment décrit ou bien sont empruntés à la littérature. Ce modèle ne tient pas compte du transfert de masse dans la matrice de sel, l'introduction de cette limitation constituera une étape ultérieure de ce projet.

Le volume de sel contenu dans le godet est assimilé à un cylindre dont on peut négliger les effets de bout par le fond du godet et le grillage disposé sur le dessus. Dans cette configuration, l'équation de la chaleur est exprimée par la relation:

$$\rho(X,T)\, Cp(X,T) \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda(X,T) \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right] = \frac{dX}{dt}\, n\, \Delta H \qquad (3.1)$$

(avec les mêmes notations que 2.1).

L'équation de cinétique inhérente à une réaction est développée sous la forme:

$$\frac{dX}{dt} = S_x F(X,t) G(P,P_e) \qquad (3.2)$$

où S_x est une constante

F est une fonction du degré d'avancement de la réaction et du temps

G est une fonction de l'écart à l'équilibre imposé, elle représente la force thermodynamique de la réaction

P est la pression imposée

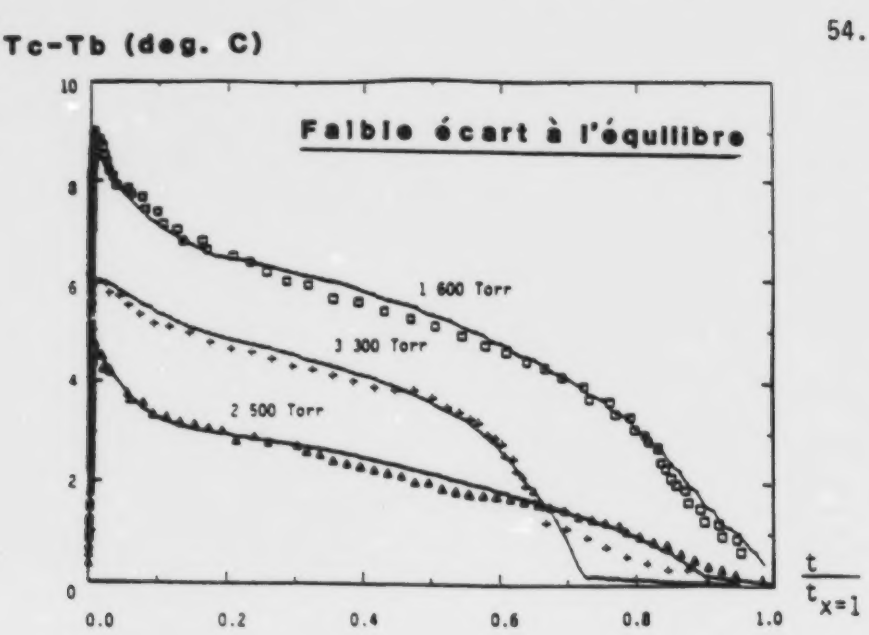
P_e est la pression d'équilibre correspondant à la température locale

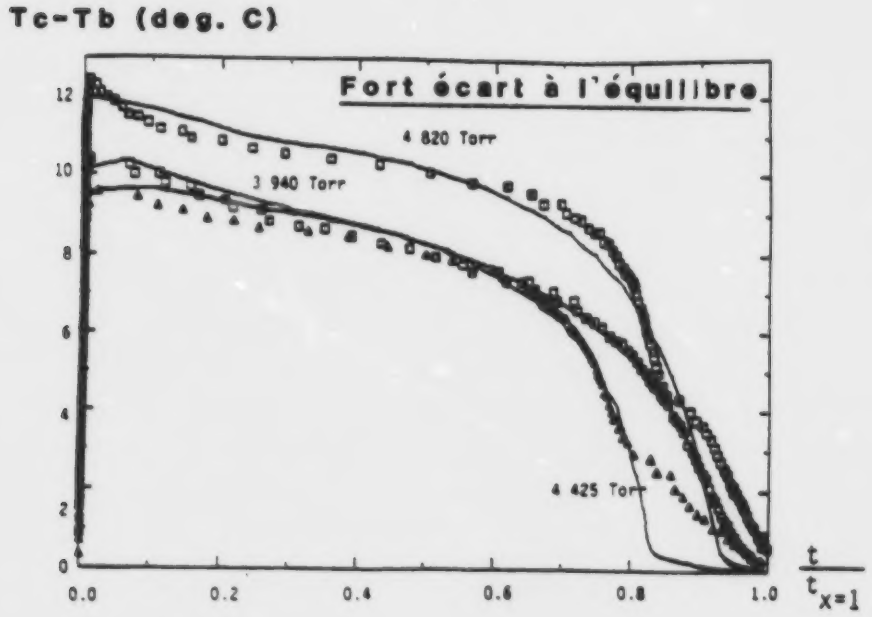
Les résultats expérimentaux obtenus par ce modèle sur les réactions de formation du $CaCl_2$, $4NH_3$ et du $CaCl_2$, $8NH_3$ ont été présentés en détails dans le rapport d'étape soumis à EMR en mars 1989. Sur les figures 4 et 5 sont donnés quelques exemples de simulation des réactions.

La fonction d'avancement F de la loi de cinétique utilisée dans ce modèle est déterminée à partir de la représentation phénoménologique du grain réactionnel par le modèle de "noyau rétrécissant sphérique de Levenspiel" suggéré par les résultats expérimentaux de cinétique obtenus avec le montage expérimental de précision.

L'excellente restitution de l'évolution du milieu solide au cours des réactions par ce modèle comme le montrent les figures 4 et 5, prouve la validité des résultats expérimentaux et de leur interprétation. Cet ensemble montage expérimental-modèle de siumulation constitue un outil fondamental pour la compréhension des mécanismes dictant ou limitant l'évolution des réactions.

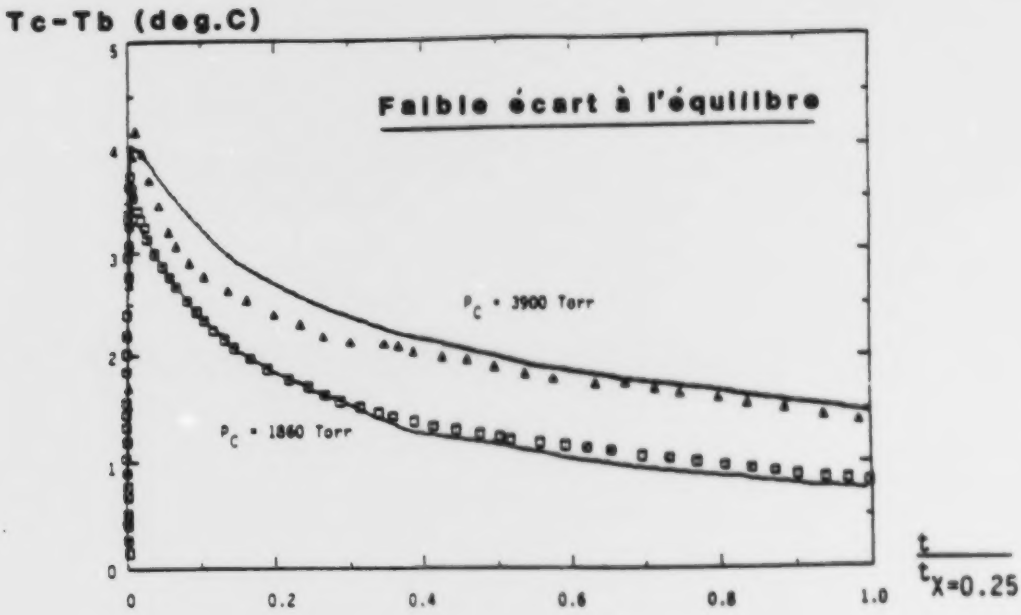
En effet, à partir de cette étude couplée, on peut conclure que l'extrapolation de nos résultats expérimentaux à la gestion d'un prototype de PACC $CaCl_2$-NH_3 permet de considérer que sur le domaine étudié, pour des écarts à l'équilibre raisonnables ($\simeq$ 10°C), les cinétiques de formation sont suffisamment rapides (> 10%/mn) pour que les réactions soient limitées prin-

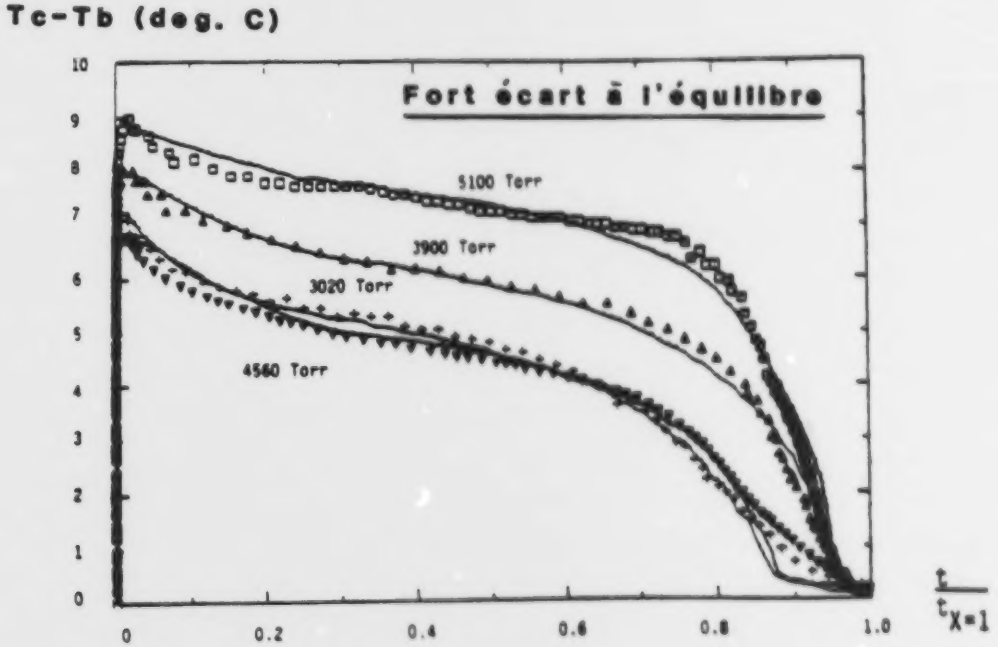




Figures 4 :
Comparaison des températures expérimentales et théoriques au centre de l'échantillon pour la réaction $CaCl_2,2NH_3 + 2\ NH_3 \longrightarrow CaCl_2,4NH_3$ dans différentes conditions imposées de température et de pression à fort écart à l'équilibre.

Tc : température du centre (°C)
Tb : température du bain (°C)





Figures 5 :
Comparaison des températures expérimentales et théoriques au centre de l'échantillon au cours des réactions de formation $CaCl_2,4NH_3 + 4\ NH_3 \longrightarrow CaCl_2,8NH_3$.

Tc : température du centre (°C)
Tb : température du bain (°C)

cipalement par le transfert de chaleur dans le milieu. On peut souligner ici les faibles valeurs obtenues pour la conductivité thermique des solides (0.065, 0.0125 et 0.145 W/mK pour respectivement $CaCl_2$, $2NH_3$; $CaCl_2$, $4NH_3$ et $CaCl_2$, $8NH_3$). A plus basses pressions ($\leq$ 1 atm) ou proche de l'équilibre, le transfert de masse dans le grain réactionnel peut s'avérer le mécanisme limitant, ceci peut être résolu en partie par la réduction de la taille des grains mais l'entrainement des particules solides par le gaz peut alors se poser.

4. BANC D'ESSAI DE RÉACTEURS SOLIDE-GAZ

Une série de réacteurs assemblés, comme le montre la figure 6, a été conçue pour tester le cyclage à long terme, l'effet de l'adjonction de liants au milieu solide et de nouveaux couples de réactifs. Quatre unités ont ainsi été montées et opérées automatiquement. Le cyclage est réalisé à l'aide d'un contrôleur de température et d'une horloge qui commandent l'évolution des réactions d'absorption ou de désorption du gaz par le solide.

4.1 $CaCl_2$-NH_3

Devant l'intérêt que représente le couple $CaCl_2$-NH_3 pour la production de froid ou le chauffage des locaux par exemples et à la suite des résultats de l'étude fondamentale précédente, l'étude du comportement à long terme des réactions et de l'amélioration des transferts thermiques et diffusionnels dans le solide ont été entreprises.

Le cyclage à long terme des réactions n'a révélé aucune dégradation sur les cycles d'absorption et de désorption du gaz tant que la pression dans le milieu était supérieure à 600 Torr (T_{NH_3} = -40°C), pour des pressions inférieures on a observé un blocage des réactions d'absorption 2-4. Pour régénerer le milieu et obtenir à nouveau un comportement reproductible du solide il a fallu le placer sous vide puis réaliser une quinzaine de cycles d'absorptions et désorptions à plus hautes pressions.

La cause de cette détérioration peut être attribuée à l'infiltration éventuelle d'eau dans le système en dépression, celle-ci pourrait réagir avec le sel et empêcher toute réaction ultérieure avec l'ammoniac. On peut assister aussi à une dégradation de la cinétique de la réaction avec les faibles pressions.

Après deux à trois mille cycles environ nous n'avons pas observé

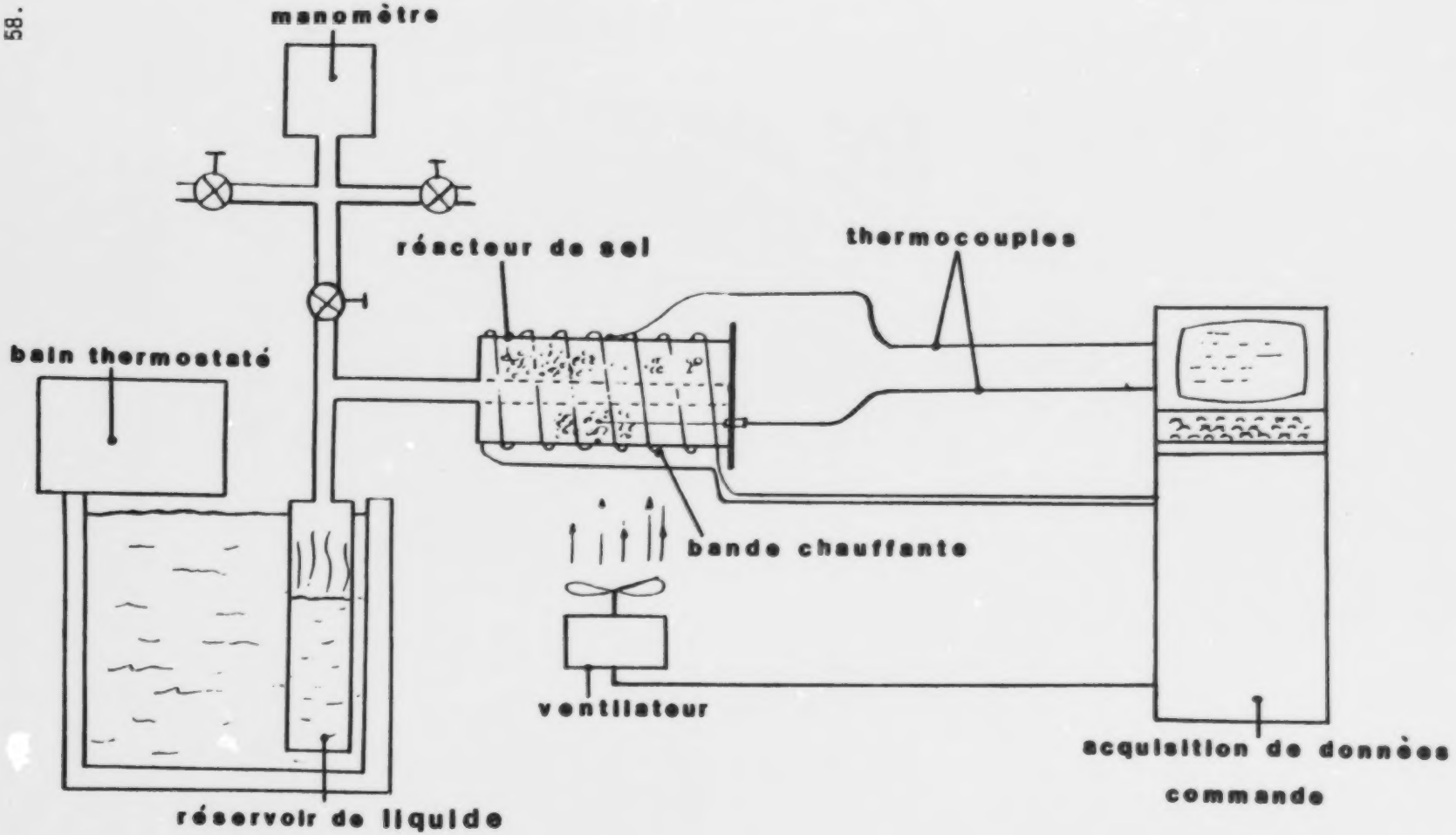


Figure 6:

Banc d'essai de cyclage des réactions solide-gaz

de traces de corrosion de l'aluminium ou de l'acier inoxydable en présence de chlorure de calcium et d'ammoniac gazeux.

Nous avons pu observer quelques marques de corrosion par piqures dans les réacteurs d'ammoniac liquide; ceci peut se produire lorsqu'il y a présence d'eau (même en très faibles proportions) ou lorsque des particules de $CaCl_2$ sont dissoutes dans le liquide. (Ces particules ont pû être entrainées par le gaz lors des désorptions.)

4.2 Amélioration des performances par l'adjonction de liants

Parallèlement à cette étude, pour améliorer le transfert thermique dans le sel mauvais conducteur de la chaleur, une quantité de liant a été additionnée au sel et les performances de ces mélanges ont été comparées à celles du $CaCl_2$ pur, pour des mêmes conditions de densité de sel, de températures et de pressions imposées.

Nous avons testé les composés de:

- $CaCl_2$ avec un liant graphité (35% en masse) développé par l'Université de Perpignan (France) (7)
- $CaCl_2$ avec 5% en masse de nitrate de lithium ($LiNO_3$) utilisé par Worsoe-Schmidt (Danemark) (8).

Le nitrate de lithium ($LiNO_3$) forme une solution en présence d'ammoniac pour des pressions supérieures à celles de l'équilibre suivant:

$$LiNO_3 + 2NH_3 \leftrightarrows LiNO_3, 2NH_3$$

$$\text{Log } P_{Torr} = -\frac{2918.6}{T} + 16.32$$

Ceci a pour effet d'améliorer le transfert thermique dans le milieu. Par sa structure feuilletée, le liant graphité améliore la diffusion gazeuse et le transfert de chaleur dans la matrice de sel.

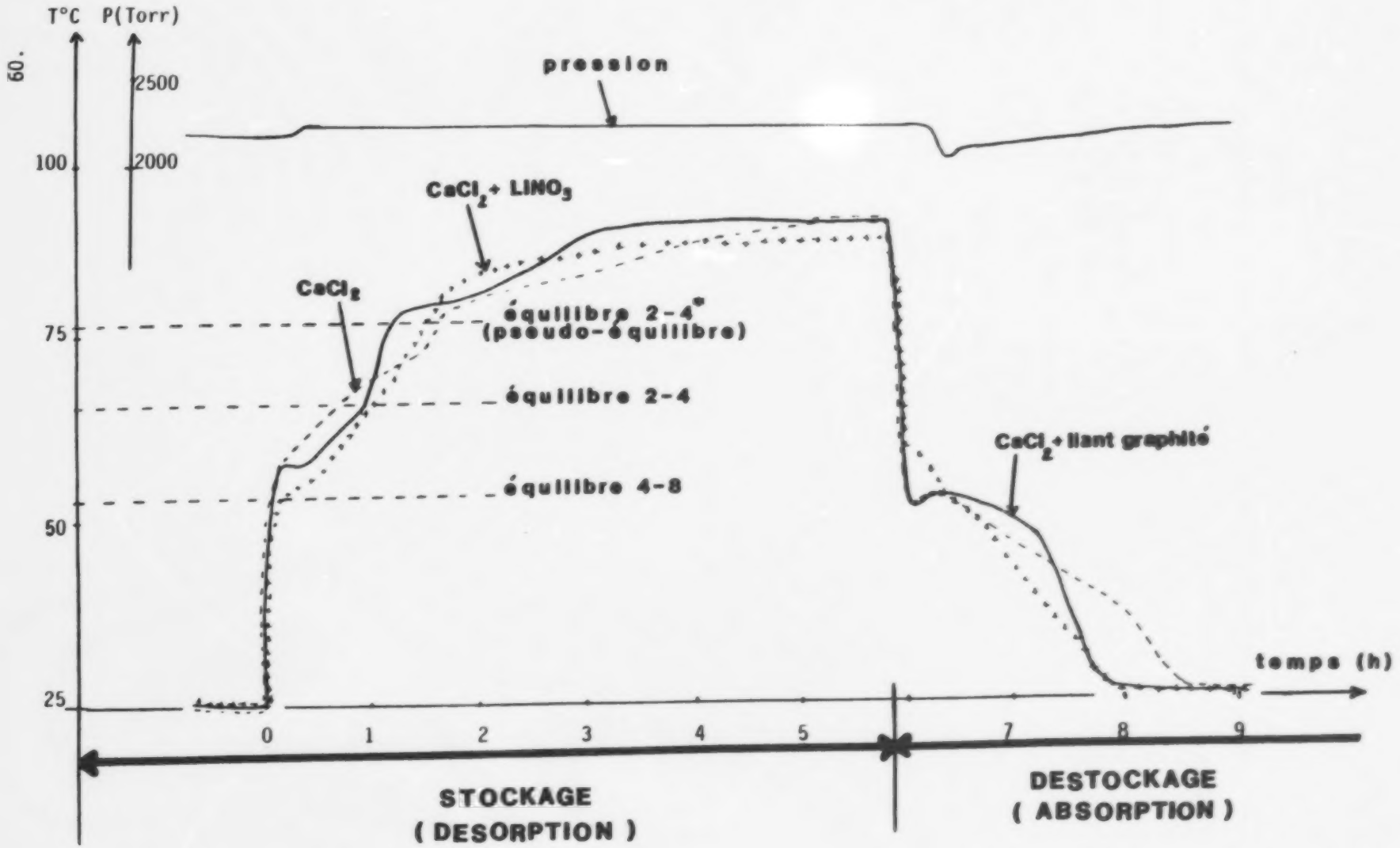


Figure 7:

Cyclage du couple $CaCl_2$-NH_3 avec ou sans liant

Les résultats comparés du cyclage des réactions (figure 7) montrent que les deux liants améliorent, de façon notable, le transfert thermique dans le solide et sensiblement dans les mêmes proportions (30% environ).

L'évolution de la température dans le sel révèle cependant que le liant graphité joue un rôle sur la cinétique chimique de la réaction. Sur la figure 7, on peut observer que la température du réacteur se maintient sur l'équilibre de la réaction ce qui indique une prépondérance de la cinétique chimique sur le transfert de chaleur. A la lumière de l'étude fondamentale réalisée dans la première partie de ce rapport pour interprèter ce mécanisme, on peut suggérer que le liant graphité, par sa structure compressible, empêche l'agglomération des grains de sel au cours des réactions. Selon le modèle de noyau rétrécissant sphérique adopté pour modéliser ces réactions ceci reviendrait à considérer que le rayon moyen des grains est plus faible dans ce cas ce qui entraîne directement une amélioration de la cinétique avec le degré d'avancement de la réaction.

Ceci est un argument majeur pour considérer avec intérêt l'utilisation du liant graphité dans les applications.

4.3 Recherche de nouveaux couples solide-gaz $SrBr_2$-CH_3OH

La recherche de nouveaux couples de réactifs est axée sur la détermination d'un système qui, à partir de l'air extérieur comme source disponible, pourrait restituer de l'énergie à des températures supérieures à 50°C. On recherche aussi des pressions d'opération peu élevées pour réduire l'inertie des réacteurs par rapport aux systèmes à hautes pressions, mais suffisantes pour assurer une bonne diffusion gazeuse dans le solide. Selon ces considérations, nous avons opté pour l'étude de $SrBr_2$-CH_3OH dont les caractéristiques thermodynamiques sont inconnues. Cependant les données relatives aux couples $SrBr_2$-NH_3, $CaCl_2$-NH_3 et $SrCl_2$-NH_3 laissent présumer de l'in-

térêt de ce couple. Dans une première phase, dans un réacteur en verre, nous avons évalué le gonflement du sel au cours des réactions d'absorption. Ensuite nous avons réalisé un système parfaitement étanche pour procéder au cyclage des réactions et déterminer ainsi les caractéristiques thermodynamiques des réactions intervenantes et le comportement à long terme de ce système.

Cette méthode s'est avérée tout à fait opérationnelle cependant les résultats ont révélé que les niveaux de température des équilibres obtenus n'étaient pas intéressants pour les besoins recherchés.

D'autre part, on a observé la présence de solution dans le solide ce qui a pour conséquence d'agglomérer les grains et d'empêcher ensuite la diffusion du gaz dans le milieu. Pour ces raisons l'étude de ce couple n'a pas été poursuivie.

4.4 $CaCl_2$-CH_3OH

Ce couple de réactifs a déjà fait l'objet de plusieurs études en raison de l'intérêt des niveaux de température et de pressions disponibles (9,10).

Le chlorure de calcium réagit avec le méthanol selon la réaction:

$$CaCl_2 + 2CH_3OH \leftrightarrows CaCl_2, 2CH_3OH$$

Cette réaction est couplée à la réaction de condensation-évaporation du méthanol:

$$CH_3OH_L \leftrightarrows CH_3OH_V$$

Les droites d'équilibre de ces 2 réactions sont présentées (figure 8) et les caractéristiques thermiques et thermodynamiques des réactifs, emprun-

TABLEAU 2

Données thermodynamiques du couple $CaCl_2$-CH_3OH

$CaCl_2 + 2CH_3OH \leftrightarrows CaCl_2, 2CH_3OH$	$CH_3OH_L \leftrightarrows CH_3OH_V$
$\text{Lg } P_{Torr} = -\frac{6255.0}{T} + 21.8$	$\text{Lg } P_{Torr} = -\frac{4603.4}{T} + 20.2$
ΔH = 51.7 kJ/mole de gaz	ΔH = 38.3 kJ/mole de gaz
ΔS (réf. 1atm) = 126.5 J/mole de gaz	ΔS (réf. 1atm) = 113.2 J/mole de gaz
Densité du $CaCl_2$ = 0.730 g/cm³	Densité du méthanol liquide à 20°C, ρ = 0.780 g/cm³
Masse molaire = $CaCl_2$: 111 g/mole $CaCl_2$,$2CH_3OH$: 175 g/mole	Masse molaire = 32 g
Cp ($CaCl_2$) = 74.2 J/mole°C	Cp (CH_3OH) liquide = 406 J/g°C
Cp ($CaCl_2$,$2CH_3OH$) = 111.4 J/mole°C	Point de fusion du méthanol = -98°C

tées à la littérature, sont résumées dans le tableau 2. Sur la figure 8, on a représenté un cycle de fonctionnement (stockage-désotockage) d'une PACC $CaCl_2$-CH_3OH qui serait utilisée pour le chauffage des locaux ou la production de froid.

Sur le banc d'essai expérimental, nous avons entrepris le cyclage de ces réactions pour tester le comportement à long terme des réactifs ainsi que leur compatibilité avec les matériaux et mettre en évidence les problèmes liés aux basses pressions.

La première question était de vérifier la stabilité du méthanol en présence du $CaCl_2$ à des températures supérieures à 100°C. Nous avons procédé au cyclage des réactions avec 150°C comme consigne de température de désorption du sel. Après 1000 cycles, une analyse des gaz prélevés sur le système a révélé la présence seule du méthanol. Nous pouvons donc conclure à la stabilité du $CaCl_2$ et du méthanol en présence jusqu'à 150°C.

La difficulté majeure rencrontrée avec ce système a été d'assurer l'étanchéité et de se départir des gaz incondensables. Les résultats expérimentaux ont montré que la présence de 5% de gaz incondensables est suffisante pour paralyser les réactions.

Nous avons pu observer aussi la propension du méthanol à former une solution avec le sel aussitôt que celui-ci a atteint localement la composition de $CaCl_2$, $2CH_3OH$. Ceci signifie que dans la pratique il faut s'assurer d'avoir une quantité de méthanol légèrement inférieure à celle prévue par la stoechiométrie de la réaction. D'autre part, la température du sel doit être aussi uniforme que possible dans le réacteur, pour éviter d'avoir un gradient thermique dans le milieu et donc un gradient de composition. Ceci implique une bonne conception des échangeurs.

La formation de solution dans le réacteur a pour effet la formation d'agglomérats qui, après avoir désorbé le méthanol, prennent une structure vitreuse quasi-imperméable à la diffusion du gaz.

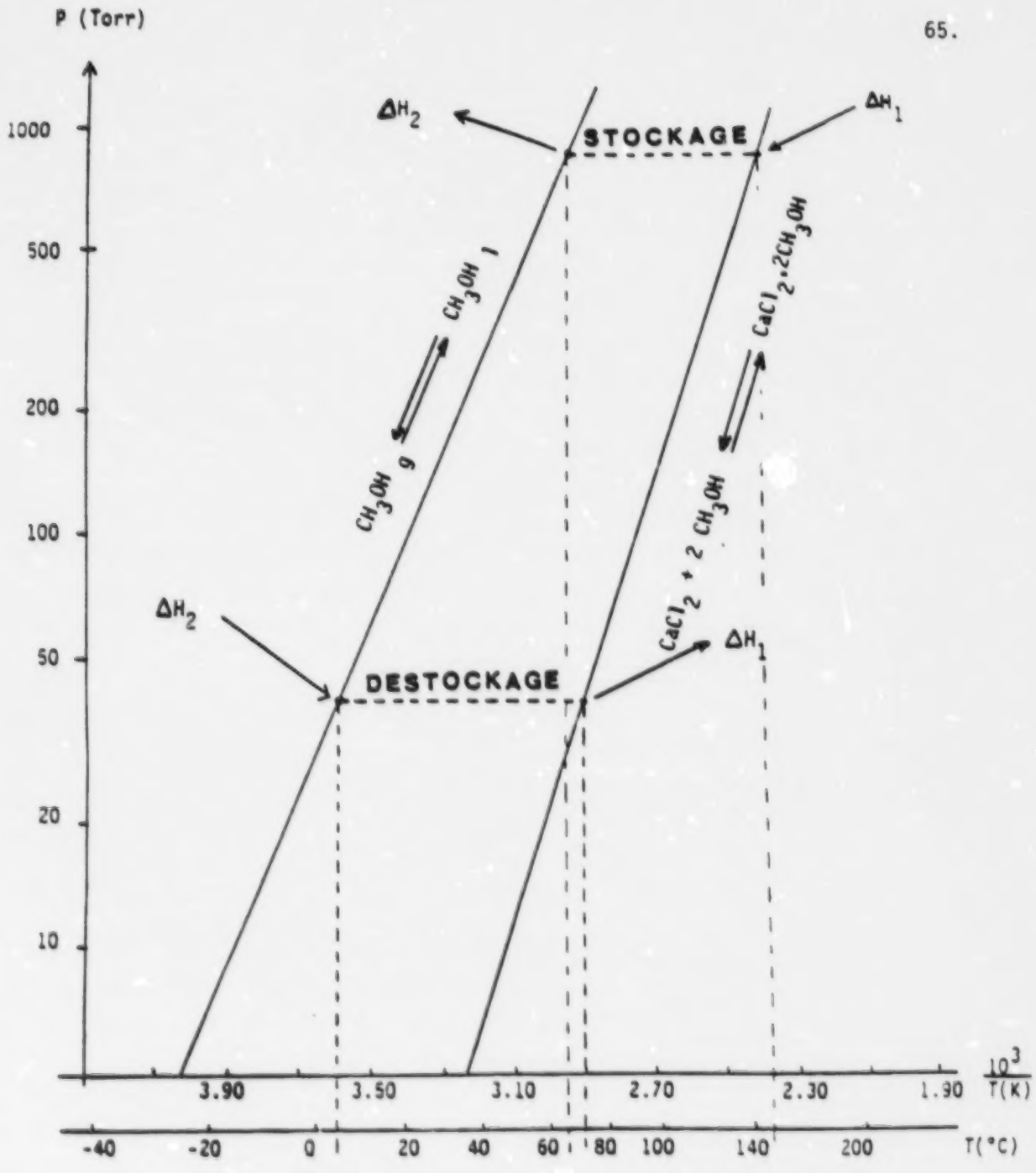


Figure 8:

Fonctionnement d'une PACC $CaCl_2$-CH_3OH dans le diagramme pression-température

Nous avons relevé aussi quelques autres difficultés liées aux basses pressions: l'entrainement de particules solides par le gaz en raison des vitesses linéaires élevées de celui-ci lorsque les cinétiques de réaction sont élevées. Ainsi, le sel se dépose dans les canalisations entre les réacteurs et peut former une solution dont la pression est supérieure à celle du solide, ce qui nuit au bon déroulement des réactions. On peut assister aussi à la formation dans les canalisations de bouchons de sel qui limitent ou arrêtent l'écoulement du gaz. Enfin, les particules solides qui peuvent être dissoutes dans le méthanol liquide augmentent la pression de celui-ci et à la longue paralysent aussi le système.

Une première solution à ce problème consiste à augmenter la granulométrie du sel mais ceci a pour conséquence de ralentir la cinétique avec l'avancement de la réaction. Nous optons davantage vers une solution technologique (pose de chicanes par exemple).

Au cours des réactions de décomposition du solide, nous avons pu observer que le méthanol avait de grandes facilités à se condenser dans les endroits plus froids que le sel. Pour la réalisation d'un système, il faut donc penser à éliminer toute possibilité d'accumulation de liquide entre les deux réacteurs.

Après l'ouverture des réacteurs, suite à plusieurs centaines de cycles, nous n'avons observé aucune trace de corrosion sur l'acier inoxydable. Cependant, un morceau de grillage en acier ordinaire, placé dans le méthanol liquide, était corrodé de manière évidente.

Au cours de l'étude de la mise en oeuvre du couple $CaCl_2$-CH_3OH, les "Sandia Laboratories" (9,10) ont mis en évidence que:

- le Cu sans O_2
- l'alliage de Cu-Ni (5% Ni)
- l'alliage de Cu-Ni (30% Ni)

- la feuille d'aluminium
- le laiton
- l'aluminium extrudé

ne présentent pas de signes de corrosion lorsqu'ils sont en contact avec le $CaCl_2$ ou le CH_3OH gazeux au cours des réactions. De plus, les parties métalliques qui sont placées dans le sel restent très brillantes tandis que celles qui sont en contact avec le gaz perdent leur éclat et sont décolorées. Ces mêmes auteurs ont observé que le fer doux était très rapidement corrodé. Le cuivre et l'aluminium semblent donc à priori pouvoir être utilisés pour la conception des réacteurs.

Malgré les quelques difficultés soulevées par cette étude expérimentale des réactions $CaCl_2$-CH_3OH, ce couple présente un intérêt certain pour la production de froid ou la valorisation d'une source disponible pour le chauffage des locaux par exemple. Les problèmes rencontrés pour assurer le bon fonctionnement de ce système sont pour la plupart liés aux basses pressions et peuvent être résolues facilement lors de la conception du système par les précautions énoncées ou par des solutions technologiques. On insistera sur le caractère fondamental de l'étanchéité du système.

5. CONCLUSION

Les PACC se présentent aujourd'hui comme une nouvelle génération de procédés de gestion de l'énergie qui réunissent en un système unique les fonctions combinées des pompes à chaleur classiques et des stockages par chaleur sensible ou latente avec, en outre, l'avantage d'offrir un stockage de haute densité et de durée illimitée. De plus, la diversité des couples solide-gaz qui peuvent être mis en oeuvre permet d'envisager des applications sur un large domaine de température, de la production de froid jusqu'aux hautes températures. Comme qualité additionnelle, l'absence de pièces mécaniques mobiles dans ces systèmes en font des systèmes autonomes dont le fonctionnement est silencieux et nécessite peu d'entretien. Avec l'élimination progressive des réfrigérants à base de fluorocarbones, les PACC solide-gaz sont parmi les candidats pouvant se substituer aux pompes à chaleur conventionnelles dans un grand nombre d'applications.

A la suite des études présentées dans ce rapport, on peut conclure que les couples $CaCl_2$-NH_3 et $CaCl_2$-CH_3OH sont des candidats potentiels intéressants pour le stockage d'énergie pour la production de froid jusqu'à de très basses températures (-50°C) ou le chauffage des locaux par exemple à partir d'une source disponible telle que l'air extérieur ou l'air ambiant.

Les études expérimentales ont prouvé la fiabilité des réactions $CaCl_2$-NH_3 de plus la technologie de l'ammoniac (évaporation-condensation) est éprouvée depuis longtemps dans les systèmes frigorifiques. Cependant ce couple présente l'inconvénient d'opérer à haute pression, ce qui exige des normes de sécurité drastiques et entraînent de grandes inerties pour l'enveloppe des réacteurs. Ceci a pour effet de réduire l'efficacité de ces systèmes et d'en augmenter les coûts.

Même si quelques problèmes technologiques se posent encore pour la mise en oeuvre du couple $CaCl_2$-CH_3OH, celui-ci constitue une solution extrêmement intéressante en raison des rendements élevés pour la production

de froid et des faibles pressions d'opération qui permettent de réduire les enveloppes des réacteurs.

Dans le tableau 3 sont présentées quelques valeurs significatives pour comparer les performances de ces 2 couples.

Dans le contexte actuel où sont prévilégiées la diversité et l'efficacité énergétiques, l'application des pompes à chaleur chimiques est envisagée comme procédé de stockage de l'énergie thermique. On envisage notamment l'utilisation des PACC comme mode de gestion de la pointe électrique d'Hydro-Québec dans les secteurs résidentiel et commercial (11), ou comme stockage de l'énergie collectée par des capteurs solaires dans le cas particulier du maintien hors-gel des abris hydrométéorologiques en régions nordiques au Québec (12). Ces installations déjà existantes ont révélé un stockage d'énergie insuffisant assuré actuellement par un procédé à changement de phase.

Dans l'avenir on estime que les PACC assumeront un rôle important pour la conservation des aliments. On pense à produire du froid avec des PACC sur le site même des industries agro-alimentaires à partir des rejets thermiques disponibles avec éventuellement un déphasage dans le temps ou bien pour le transport des aliments par camions ou trains frigorifiques. Cette solution est développée actuellement en Europe (13).

TABLEAU 3

Comapraison des couples $CaCl_2$-NH_3 et $CaCl_2$-CH_3OH

	$CaCl_2 \cdot NH_3$	$CaCl_2 - CH_3OH$
Densité du $CaCl_2$ (moles/m^3)	2400	6580
Densité du liquide: (g/cm^3) (à 20°C)	0.610	0.780
Nombre de moles échangées par mole de sel	6 (réactions 2-4 et 4-8)	2 (réaction 0-2)
Enthalpie de la réaction solide-gaz: (ΔH_1) (kJ/mole de gaz)	42.1	51.7
Enthalpie de condensation du gaz: (ΔH_2) (kJ/mole de gaz)	20.2	38.3
COP en pompe à chaleur: $\frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{\Delta H_1}$	1.48	1.74
Rendement en production de froid: $\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1}$	0.48	0.74
Domaines de pression et de température correspondants	1 à 35 Bar -35 à 70°C pour NH_3 25 à 130°C pour $CaCl_2$	$3x10^{-3}$ à 1 Bar -35 à +70°C pour CH_3OH 24 à 150°C pour $CaCl_2$

6. BIBLIOGRAPHIE

1. S. Hosatte, F. Rheault, B. Jean, B. Bergevin, "Symposium canadien sur les pompes à chaleur", Sherbrooke, Québec, Canada (18-19 juin 1987).

2. B. Spinner, "Proc. Symposium International sur les pompes à chaleur chimiques de hautes performances", Perpignan, France (14-16 septembre 1988), préambule et pp. 222 à 235.

3. V. Valkov, B. Jean, F. Rheault, M. Lebrun, P. Leblanc, B. Bergevin, S. Hosatte, "Proc. Symposium International sur les pompes à chaleurs chimiques de hautes performances", Perpignan, France (14-16 septembre 1988), pp. 340-345.

4. F. Rheault, S. Hosatte (INRS-Energie, Québec, Canada) et B. Spinner (IMP-CNRS, Université de Perpignan, France), "Proc. C.E.C. Workshop on Heat Transformation and Storage", Ispra, Italy (1985).

5. S. Hosatte, F. Rheault, L. Pelletier (INRS-Energie, Québec, Canada), "Proc. of Hamburg ISES Congress", RFA, septembre 1987.

6. S. Hosatte et F. Rheault, "Proc. Symposium International sur les pompes à chaleur chimiques de hautes performances", Perpignan, France (14-16 septembre 1988).

7. S. Mauran, A. Roca, A. Marty, "Proc. Symposium International sur les pompes à chaleur chimiques de hautes performances", Perpignan, France (14-16 septembre 1988), pp. 276 à 285.

8. P. Worsoe-Schmidt, "Proc. of the Commission of the European Communities - Energy Absorption Heat-Pump Congress", Paris, France (20-22 mars 1985).

9. P. O'D Offenhartz et al. (Sandia Laboratories, Livermore, California), "Methanol-based heat pumps for storage of solar thermal energy", Phase I, final report, SAND 79-8188.

10. P.O'D Offenhartz et al. (Sandia Laboratories, Livermore, California), "Methanol-based heat pumps for storage of solar thermal energy", Phase II, final report, SAN 78-8182.

11. S. Hosatte-Ducassy, B. Jean, A. Labonté, G. Lafrance, Y. Lafrance, F. Rheault, "Pompes à chaleur chimiques: mode de gestion de la pointe électrique", Rapport CANMET, Varennes, mars 1990.

12. "Projet de systèmes de chauffage solaire pour le maintien hors-gel d'abris hydrométéoroliques en région nordiques au Québec", Rapport interne, Fournelle Energie Technologie, juin 1989.

13. F. Martin (Faiveley France), "Proc. Symposium International sur les pompes à chaleur chimiques de hautes performances", Perpignan, France (14-16 septembre 1988).

CHAPITRE V
CONCLUSION

Le soutien accordé par le ministère de l'Energie, des Mines et des Ressources du Canada à l'INRS-Energie a grandement contribué à jeter les bases d'une recherche continue, fructueuse et approfondie des phénomènes physico-chimiques entourant l'utilisation des énergies nouvelles, en particulier l'énergie solaire. Tous les champs d'activité n'ont pas eu la même ampleur, ni le même succès; chacun ayant à subir les aléas de difficultés différentes et variées en cours de réalisation. Mais tous les champs ont contribué soit à l'avancement des connaissances susceptibles d'apporter une aide tangible à l'implantation éventuelle des énergies nouvelles, comme la recherche en photovoltaïque et en thermochimie, soit à élucider les difficultés et les contraintes d'implantation des sources nouvelles d'énergie auprès des utilisateurs qui ont accès à des sources d'énergie traditionnelles à bon marché. La remise en question du bien fondé de poursuivre certaines activités de monitoring, ainsi que le désistement de l'industrie solaire canadienne a eu pour effet instantané de ralentir les élans et le support tant physique que moral à la recherche et au développement en énergie solaire. Ceci a soulevé des inquiétudes dans la communauté des chercheurs au point où plusieurs ont opté pour des champs d'activités nouveaux et mieux supportés. Ceci fut particulièrement senti en énergie solaire active.

Par contre, avec une plus grande prise de conscience sociale envers la protection de l'environnement, les technologies qui pouvaient jusqu'alors être perçues comme désuètes ou non pertinentes dans un contexte strictement économique sont maintenant recherchées. Elles serviront, comme le photovoltaïque, à tirer profit d'une nouvelle ressource non polluante, ou, avec le stockage thermochimique, à faire une meilleure gestion des ressources énergétiques thermiques à basse température.

Il reste encore beaucoup de problèmes à élucider. Certains sont de nature fondamentale, d'autres de nature technologique. Dans les deux cas, il faudra s'assurer qu'un support adéquat soit assuré pour ne pas perdre les

acquis qui furent accumulés jusqu'à présent. Certains sont pleins de promesse pour un avenir plus ou moins éloigné.

Il se manifeste présentement de par le monde une volonté politique de faire appel de façon systématique à des sources non polluantes d'énergie pour satisfaire les besoins des sociétés. Le Canada se doit de suivre la même voie en accordant un soutien substantiel aux efforts de recherche, de développement et d'implantation des énergies renouvelables et des modes de gestion de l'énergie tant au plan de sa production que de son utilisation. Il importe donc que l'on continue à consacrer des efforts soutenus au développement de l'énergie solaire photovoltaïque ainsi qu'à la mise au point de procédés de gestion thermochimique de l'énergie.

Toutes les voies de recherche qui sont actuellement explorées devraient être supportées eu égard à leur application immédiate ou éventuelle par le secteur industriel. La volonté d'agir se heurte présentement à la difficulté d'identifier un marché soutenu pour tirer parti des énergies dites nouvelles et renouvelables. Il est possible de voir les rôles se renverser à savoir: un marché soutenu va se manifester avec la volonté manifeste de mettre en place les moyens nécessaires à doter le pays d'un environnement sain dans le secteur énergétique.

Comme par le passé, l'INRS-Energie est prêt à continuer à consacrer des efforts soutenus dans le développement d'énergies nouvelles et renouvelables en collaboration avec l'industrie et d'autres centres de recherche pourvu qu'on lui accorde les moyens physiques de le faire.